ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1870

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXI.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1870

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

L'ACIDE IODIQUE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS MÉTALLIQUES;

PAR M. ALFRED DITTE,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Docteur ès Sciences.

L'acide iodique a été découvert en décembre 1813, presque simultanément par Davy et Gay-Lussac.

Dès l'année 1814, Davy fit connaître quelques propriétés du nouvel acide, et quelques-unes des réactions qui le caractérisent. Mais la découverte de l'iode avait précédé de quelques jours seulement celle de l'acide iodique; il était difficile de se procurer ces deux corps, et plus difficile encore de les obtenir à l'état de pureté. Davy ne put donc faire de l'acide iodique une étude approfondie.

En 1832, Sérullas parvint à préparer, en quantité assez notable, l'acide iodique. Son procédé consiste à décomposer l'iodate de soude par l'acide hydrofluosilicique. Ses résultats publiés, cette même année, dans deux Mémoires successifs contredisent en quelques points d'une manière complète les indications de Davy.

Millon, dans un travail qui parut en 1843, fit connaître un nouveau mode de préparation. Il décompose le chlorate de potasse par l'iode, en présence d'une petite quantité d'acide azotique. L'iodate de potasse ainsi obtenu est transformé en iodate de baryte, et l'on décompose celui-ci

par l'acide sulfurique. C'est le procédé que l'on suit encore et qui permet d'obtenir avec facilité des quantités considérables d'acide iodique.

Outre ce mode de formation, Millon signale quelques propriétés de l'acide, et quelques-uns de ses sels. L'étude de ces derniers a été reprise en particulier, et d'une manière détaillée, par M. Rammelsberg, dans un Mémoire inséré au tome XLIV des *Annales de Poggendorff*.

Malgré les travaux de ces divers savants, malgré d'autres Mémoires moins considérables sur le même sujet, les connaissances sur l'acide iodique et les iodates sont restées fort incomplètes. Quelques-unes seulement des propriétés de l'acide iodique ont fixé l'attention des chimistes, et les résultats obtenus sont non-seulement peu nets, mais encore bien souvent contradictoires. Quant aux iodates, beaucoup d'entre eux sont regardés comme des poudres amorphes, dont la composition est mal définie, et la préparation souvent fort incertaine.

Je me suis proposé, dans ce travail, de reprendre en entier l'étude de l'acide iodique et de ses sels, en laissant toutefois de côté la préparation de l'acide, si bien indiquée par Millon. Dans une première Partie, j'indiquerai les propriétés de l'acide iodique en m'efforçant d'élucider les points sur lesquels les données antérieures sont contradictoires. Je décrirai dans la seconde ceux des iodates métalliques que j'ai pu obtenir cristallisés, en signalant leurs propriétés principales, les procédés par lesquels je les ai préparés, et les méthodes d'analyse qui m'ont permis d'en déterminer la composition.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de l'École Normale supérieure, auprès de M. H. Sainte-Claire Deville, qui m'a guidé constamment dans le cours de ce travail. C'est grâce à ses exemples et à ses conseils, ainsi qu'à ceux de M. P. Hautefeuille, que j'ai pu le mener à bien. Je suis heureux de pouvoir ici leur en exprimer ma reconnaissance, et leur adresser de sincères remercîments.

PREMIÈRE PARTIE.

DE L'ACIDE IODIQUE.

En annonçant la découverte de ce corps, Gay-Lussac en parle ([1]) comme d'un liquide sirupeux, décomposable en iode et oxygène à la température d'ébullition de l'acide sulfurique, et qu'il obtenait en décomposant l'iodate de baryte par l'acide sulfurique. Davy montre ensuite ([2]) qu'on peut séparer l'acide iodique de l'eau par simple évaporation ; il le préparait en faisant réagir l'acide hypochlorique sur l'iode, et Connell ([3]) en traitant l'iode par l'acide azotique concentré. Sérullas l'obtient soit en décomposant l'iodate de soude par l'acide hydrofluosilicique ([4]), soit en traitant ce même sel par un grand excès d'acide sulfurique : ce dernier moyen lui fournit l'acide iodique hydraté en petits cristaux. M. Liebig ([5]) le prépare en attaquant l'iode par le chlore en présence de l'eau, et, d'après Rammelsberg ([6]), une dissolution d'acide iodique dans l'acide sulfurique étendu peut abandonner, par évaporation, des cristaux presque purs d'acide sulfurique et exempts d'eau. Enfin Millon ([7]), en même temps qu'il indique son procédé de préparation de l'acide iodique, signale cet acide anhydre, ou en combinaison avec plusieurs proportions d'eau.

([1]) Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXXVIII, p. 519; 1814.

([2]) Davy, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCVI, p. 289; 1815.

([3]) Connell, *The Edinburg new philosophical Journal*, t. X, p. 93, 337; t. XI, p. 72; t. XIII, p. 284.

([4]) Sérullas, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 246 et 264; 1832.

([5]) Liebig, *Annales de Poggendorff*, t. XXIV, p. 263.

([6]) Rammelsberg, *Annales de Poggendorff*, t. XLVI, p. 159.

([7]) Millon, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400; 1843.

L'acide iodique peut donc exister soit anhydre, soit hydraté : nous l'étudierons successivement sous ces deux formes.

I. — Acide iodique anhydre.

L'acide iodique anhydre est, d'après Davy [1], « un corps solide, blanc, demi-transparent, plus dense que l'acide sulfurique, décomposé un peu au-dessous de la température d'ébullition de l'huile d'olive en iode et oxygène. Il est soluble dans l'eau, détone avec les matières inflammables, et attaque tous les métaux, même l'or et le platine. Le charbon, le soufre, la résine, le sucre et les métaux facilement oxydables, réduits en poudre fine, s'emparent de son oxygène avec détonation et production de chaleur. L'électricité le décompose, d'après Gay-Lussac [2]. Les oxydes de phosphore se transforment à son contact en acide phosphorique en donnant un dépôt d'iode. L'acide sulfureux se change en acide sulfurique; l'acide sulfhydrique donne de l'eau, de l'iode et du soufre. Les acides hydratés le décomposent [3], et le phosphore, mis en contact avec lui, s'échauffe en donnant de l'iode, de l'acide phosphorique et de l'oxyde de phosphore. Millon l'obtient [4] en maintenant à 170 degrés l'acide hydraté. Sa composition répond à la formule IO^5. »

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide iodique anhydre se présente sous la forme d'une poudre blanche que l'on obtient par l'action de la chaleur

---

(1) Davy, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCVI, p. 289. — *Annalen der Physik*, von L.-W. Gilbert, t. XLVIII, p. 19 et 32. — *Journal für Chemie und Physik*, von Dr Schweigger, t. XI, p. 68 et 234; t. XVI, p. 343.

(2) Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXXVIII, p. 519. — *Annalen der Physik*, von Gilbert, t. XLVIII, p. 24 et 372; t. XLIX, p. 1 et 211.

(3) Benckiser, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XVII, p. 254.

(4) Millon, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400.

sur l'acide iodique hydraté. Je n'ai pu le préparer par aucun autre moyen, celui qui se dépose de ses dissolutions dans les acides, même concentrés, retenant toujours de l'eau, qui peut disparaître complétement, mais avec lenteur, à la température de 180 degrés. Si l'on veut la chasser avec rapidité, il faut pulvériser finement la matière et la chauffer pendant quelque temps à 200 ou 210 degrés. Dans ces conditions, et en opérant sur une dizaine de grammes de l'acide, son poids cesse de varier au bout d'une heure environ.

L'acide anhydre est très-soluble dans l'eau, qui peut en prendre, à la température ordinaire, le double de son poids. Il se dissout également dans les acides concentrés, surtout à la température de leur ébullition, et, par le refroidissement de la liqueur, la majeure partie se dépose à l'état d'hydrate. Il est peu soluble dans l'alcool concentré et ne se dissout pas dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et les essences hydrocarbonées. Une température voisine de 300 degrés le décompose entièrement en iode et oxygène.

L'insolubilité de l'acide iodique dans les composés hydrocarburés m'a permis de déterminer son coefficient de dilatation et sa densité par rapport à l'eau, en prenant comme intermédiaire l'essence de térébenthine. L'essence employée avait été complétement privée d'eau par un contact prolongé avec du chlorure de calcium fondu, et purifiée ensuite par la distillation; ces opérations, deux fois répétées, m'ont fourni de l'essence pure dont la densité à zéro a été trouvée dans quatre opérations différentes égale à 0,877, et le coefficient de dilatation, entre zéro et 55 degrés, égal à 0,000964.

Les nombres suivants donnent la densité de l'acide iodique et son coefficient de dilatation entre zéro et 51 degrés :

Volume du flacon à zéro............	31cc,043
Poids de l'eau qui le remplit à zéro....	31gr,040
Poids de l'essence qui le remplit à zéro.	27gr,254
Poids de l'acide iodique.............	15gr,352
Perte de poids à zéro................	2gr,672
Perte de poids à 51 degrés..........	2gr,682

Densité de l'acide iodique par rapport à l'eau et à zéro. 5,037
» » » à 51 degrés. 5,020

Coefficient de dilalation entre zéro et 51 degrés. 0,000066

L'acide iodique anhydre se présente avec tous les caractères d'un oxydant très-énergique, les corps qui le décomposent s'emparent toujours de son oxygène, et se combinent quelquefois en outre avec l'iode mis en liberté.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène à la pression ordinaire n'agit ni à froid, ni à chaud sur l'acide iodique. Quand on élève la température, en maintenant le courant d'hydrogène jusqu'à décomposer l'acide, de l'iode se sublime tandis qu'il se dégage un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans lequel la proportion du dernier gaz varie avec la rapidité du courant d'hydrogène et avec la température à laquelle la réaction a lieu.

Il n'en est plus de même quand on augmente la pression. Si l'on enferme dans un tube scellé de l'acide iodique anhydre et de l'hydrogène pur sous la pression ordinaire, et si l'on expose le tout à la température de 250 degrés seulement, température à laquelle l'acide iodique ne se décompose pas, la réduction est complète, de l'iode se sépare sous forme de cristaux, tandis que le vide se fait dans le tube par suite de la condensation de l'hydrogène à l'état d'eau. La pression de l'hydrogène à 250 degrés est d'environ $1^{atm},9$.

L'acide mélangé à de la mousse de platine est réduit

par l'hydrogène à la pression ordinaire. Cette expérience montre une fois de plus que l'action d'un corps poreux, comme la mousse de platine, peut être remplacée par une simple augmentation de pression.

Action du chlore, du brome et du cyanogène. — On peut distiller le brome sur l'acide iodique sans produire aucune réaction, et si l'on chauffe cet acide dans un courant de cyanogène jusqu'à le décomposer, de l'iodure de cyanogène se sublime, tandis que le mélange d'oxygène et de cyanogène restant s'enflamme et détone en produisant la rupture de l'appareil.

Action de l'oxyde de carbone. — Ce gaz est sans action à froid, mais si l'on vient à chauffer légèrement avec une lampe un des points de la masse, l'acide iodique est réduit avec formation d'acide carbonique, tandis que de l'iode se sépare. Si le courant d'oxyde de carbone est très-lent, il faut maintenir l'élévation de température pour que la réaction continue; mais si le courant de gaz est rapide, la grande quantité de chaleur qui se dégage suffit pour que la réaction se complète sans incandescence, et elle marche avec d'autant plus d'énergie que le gaz passe plus rapidement. Il ne reste finalement que de l'iode et de l'acide carbonique. L'oxyde de carbone, purifié dans des flacons laveurs contenant de la potasse, puis desséché dans des éprouvettes renfermant de la potasse caustique, contenait, avant de passer sur l'acide iodique, 97,04 d'oxyde de carbone et 3,00 d'azote; sa composition, après la destruction de l'acide, était, avec un courant rapide de gaz :

	I.	II.
Acide carbonique........	19,32	19,60
Oxyde de carbone........	78,27	78,10
Azote	2,24	2,17
	99,83	99,87

Cette réaction se produit comme celles qui lui sont analogues, en faisant passer le courant gazeux sur l'acide iodique

contenu dans un tube de verre effilé à ses deux extrémités et long de $0^m,60$ environ. L'acide occupe le premier tiers du tube et y est retenu par une bourre d'amiante; le gaz sec arrive au contact de la matière et se dégage à l'autre extrémité du tube, dont les deux tiers vides servent à retenir l'iode ou les autres produits, soit liquides, soit solides, de la réaction.

Action de l'acide sulfureux. — D'après Kännerer, « l'acide sulfureux donne, en passant sur l'acide iodique anhydre, une combinaison dont la formule est $5IO^5,SO^3$, et qu'il nomme anhydride sulfurico-iodique. C'est une masse jaune cristalline qui, abandonnée sous une cloche dont les parois sont mouillées, se décompose en donnant une poudre brun-jaune retenant toujours un peu d'eau, inaltérable à l'air et décomposée par l'eau en iode et acide iodique. La composition de cette poudre est représentée par la formule I^5O^{13} (¹). »

L'acide sulfureux n'agit pas à froid, mais la réaction est déterminée par l'échauffement de l'acide iodique; des fumées blanches d'acide sulfurique anhydre prennent naissance, et de l'iode se sépare. L'acide iodique non encore attaqué se colore bientôt en jaune-citron et contient dès lors un peu d'acide sulfurique anhydre et de l'iode, que la benzine peut lui enlever. Cette matière jaune n'a, d'ailleurs, pas une composition fixe, l'eau la décompose avec dégagement de chaleur en séparant un peu d'iode et dissolvant les acides iodique et sulfurique. Abandonnée pendant plusieurs mois dans un vase fermé, elle redevient blanche, tandis que l'iode libre qu'elle contenait se sépare en beaux cristaux. Les quantités d'iode et d'acide sulfurique qui s'y trouvent varient avec la température à laquelle on a porté la masse et sont très-différentes, comme le montrent

---

(¹) Kännerer, *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 61. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 72.

les nombres suivants :

	I.	II.
Acide iodique (IO^5).......	92,72	96,02
Acide sulfurique (SO^3)....	4,02	3,10
Iode....................	3,37	0,61
	100,11	99,73

Si l'on continue à élever la température en maintenant le courant d'acide sulfureux, la décomposition de l'acide iodique s'achève lentement, et l'on n'obtient à la fin que de l'iode et de l'acide sulfurique.

D'après M. Wach, « l'acide sulfurique anhydre, mis en contact avec un excès d'iode, semble se combiner avec lui et se transforme en une masse brune visqueuse. Avec 1 partie d'iode et 10 d'acide, on obtient un produit cristallin d'un beau vert, qui se liquéfie à 30 degrés et par la distillation abandonne tout l'acide qu'il contient [1]. »

Dans l'expérience précédente, en effet, de l'iode et de l'acide sulfurique anhydre venant se condenser ensemble dans la seconde portion du tube, il s'est formé plusieurs fois une masse brune, visqueuse, fumant très-fortement à l'air. J'ai essayé de la reproduire directement par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'iode.

L'acide sulfureux et l'oxygène destinés à la préparation de l'acide sulfurique étaient tous les deux dirigés dans des éprouvettes à chlorure de calcium, passaient ensuite chacun dans deux flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique concentré et achevaient de se dessécher en traversant des tubes pleins d'acide phosphorique anhydre. Ainsi débarrassés de vapeur d'eau, les deux gaz se mélangeaient dans un tube de verre rempli de mousse de platine récemment calcinée et chauffé. Les vapeurs d'acide sulfurique anhydre formées dans ce tube arrivaient dans un second entouré de

---

[1] Wach, *Journal für Chemie und Physik*, von Dr Schweigger, t. L, p. 1. — Pelouze et Fremy, *Traité de Chimie*, t. I, p. 521; 1860.

glace et contenant de l'iode ; la petite quantité de ces vapeurs qui ne se condensait pas se rendait dans un appareil à boules renfermant encore un peu d'iode et traversait enfin, avant de se rendre dans l'atmosphère, une nouvelle éprouvette à acide phosphorique destinée à prévenir totalement l'entrée de l'humidité dans l'appareil.

L'iode avait été volatilisé plusieurs fois dans un courant d'air sec et desséché aussi complétement que possible.

Dans ces conditions, l'acide sulfurique anhydre condensé dans le tube refroidi s'est simplement mélangé à l'iode; mais l'introduction d'un peu d'eau dans l'appareil donne immédiatement naissance à la matière brune visqueuse, très-fumante à l'air, et que je crois être une dissolution d'iode dans l'acide sulfurique concentré, saturé d'acide sulfurique anhydre. S'il n'y a que des traces d'eau et très-peu d'iode, les aiguilles d'acide sulfurique anhydre se colorent en vert, et, à mesure que la quantité d'eau augmente, les aiguilles et l'iode se dissolvent, et la matière brune se produit; elle se recouvre d'ailleurs rapidement d'acide sulfurique anhydre. Soumises à l'action de la chaleur, la matière brune et les aiguilles vertes d'acide sulfurique coloré par un peu d'iode dégagent des vapeurs d'iode mélangées d'acide sulfurique anhydre en vapeur. Le mélange de l'iode et de l'acide sulfurique anhydre se fait en toutes proportions, il n'y a pas de combinaison entre ces deux corps, la matière brune ne se produisant pas quand les éléments mis en présence sont parfaitement privés d'eau.

Action des composés oxygénés de l'azote. — Le protoxyde d'azote, le bioxyde et l'acide hypoazotique n'agissent ni à froid, ni à chaud sur l'acide iodique, même à la température à laquelle ce dernier commence à se décomposer.

Action de l'hydrogène sulfuré. — Ce gaz agit immédiatement à froid; la première bulle d'acide sulfhydrique colore fortement l'acide iodique ; la réaction, extrêmement

vive, est accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur et quelquefois de lumière ; quand, par suite de la rapidité du courant gazeux, l'acide iodique s'est amassé contre le tampon d'amiante, le jet de gaz paraît enflammé à l'intérieur du tube ; l'acide iodique est entièrement décomposé, il se produit de l'eau, de l'iode, du soufre, que le courant gazeux entraîne en partie, tandis qu'une autre portion se dépose dans le tube, et enfin de l'acide iodhydrique dont le volume, quand le courant d'hydrogène sulfuré n'est pas très-rapide, peut atteindre jusqu'à la moitié du volume total du gaz qui sort du tube.

Action de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique gazeux, en arrivant sur l'acide iodique anhydre, agit à froid très-énergiquement en dégageant une quantité de chaleur très-considérable ; les deux corps mis en présence se décomposent mutuellement, il se forme de l'eau et du perchlorure d'iode. Quand on opère en présence d'un excès d'acide iodique, celui-ci retient l'eau formée, tandis que le perchlorure d'iode entraîné par le courant de gaz va se condenser en cristaux orangés dans la seconde moitié du tube. Pour faire l'analyse de ces cristaux on en dissout dans l'eau un poids déterminé ; la dissolution précipitée par du nitrate d'argent donne un mélange de chlorure et d'iodure d'argent, que l'on pèse et que l'on transforme ensuite complétement en iodure par l'action de l'acide iodhydrique à chaud. En pesant enfin l'iodure d'argent formé, j'ai été conduit aux résultats suivants, pour la composition de ce corps :

Poids de la matière employée......... 1,180.

		Trouvé.	Calculé.	
Chlore.......	0,5398	45,74	45,60	3 Cl.
Iode........	0,6473	54,70	54,40	I.
	1,1871	100,44	100,00	

Ces nombres s'accordent avec la formule ICl^3 du perchlorure d'iode.

Action du gaz ammoniac. — Ce gaz n'agit pas à froid, mais en échauffant légèrement l'acide iodique on détermine une réaction très-vive qui se continue d'elle-même, grâce au dégagement considérable de chaleur qui se produit en même temps. On obtient de l'eau, de l'iode et de l'azote; le gaz, qui avant la réaction est entièrement absorbable par l'eau, renferme ensuite une quantité d'azote variable avec la vitesse du courant gazeux, et qui peut s'élever jusqu'à 0,35 de son volume.

L'eau enfin peut se combiner avec l'acide iodique anhydre. Nous allons étudier maintenant cette combinaison et ses principales propriétés.

II. — Acide iodique hydraté.

Davy, le premier, regarde l'acide iodique « comme susceptible de se combiner avec l'eau en quantité définie. » D'après lui, « l'acide iodique anhydre s'altère à l'air humide, mais sa dissolution peut être amenée à l'état sirupeux et perdre son eau complétement sans qu'il se décompose [1]. » D'après Gay-Lussac, « cette dissolution se décompose à 200 degrés en iode et oxygène, elle n'est d'ailleurs pas altérée par la lumière [2]. »

D'après Sérullas [3], « l'acide iodique obtenu par l'action de l'acide hydrofluosilicique sur l'iodate de soude, et traité par l'acide fluorhydrique, donne à l'étuve des lames hexagonales qui semblent dériver d'un octaèdre. Une solution dans l'eau pure, ou dans l'acide sulfurique étendu, laisse déposer de petits cristaux quand on l'abandonne à l'étuve. L'iodate de soude bouilli avec de l'acide sulfurique en très-grand excès, évaporé, et maintenu entre 20 et

---

(1) Davy, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCVI, p. 289; 1815.

(2) Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXXVIII, p. 311 et 319; 1814.

(3) Sérullas, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 264; 1832.

25 degrés, dépose de petites lamelles brillantes d'acide iodique. »

Millon [1] établit « que l'acide iodique peut exister hydraté et sans eau. Celui qui se dépose en croûtes, d'une solution aqueuse pure, ou en cristaux d'une solution aqueuse acidulée par un autre acide, a pour formule IO^5,HO. A 130 degrés une partie de cette eau disparaît, et l'acide acquiert une composition fixe qui correspond à la formule $3IO^5,HO$; puis, quand la température s'élève à 170 degrés, cette dernière partie d'eau commence à s'échapper et disparaît entièrement, si l'on maintient longtemps l'acide à cette température. L'alcool à 35 degrés Baumé dissout la moitié de son poids d'acide monohydraté; l'acide anhydre s'y dissout assez bien, l'hydrate $3IO^5,HO$ y est à peu près insoluble, même à l'ébullition. »

L'acide iodique anhydre donne avec l'eau une seule combinaison que la chaleur décompose peu à peu. La perte de l'eau se fait graduellement et d'une manière continue sans présenter d'arrêt à 130 degrés, pour donner un composé qui corresponde à la formule $3IO^5,HO$. Les nombres qui suivent montrent comment se fait cette déperdition de l'eau sous l'influence de la chaleur :

	°	gr	Perte de poids. gr
Poids de la matière à	21	19,065	
Après 1 heure à	88	18,980	0,085
»	110	18,530	0,535
»	136	18,170	0,895
»	166	18,086	0,979
»	168	18,075	0,990
»	210	18,075	0,990

Ces nombres conduisent à la composition :

---

(1) Millon, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400; 1843

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique anhydre .	94,79	94,89	IO^5
Eau	5,21	5,11	HO
	100,00	100,00	

c'est-à-dire à la formule IO^5, HO.

Il peut arriver, à la vérité, que la perte d'eau, au bout d'un certain temps d'exposition à 130 degrés, semble correspondre à la présence de $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau dans l'acide, mais cette eau disparaît, au moins en partie, avant 170 degrés; ceci est contraire aux données de Millon, qui admet un temps d'arrêt absolu entre 130 et 170 degrés. L'analyse suivante présente ce résultat :

		gr	Perte de poids.
Poids de la matière à	20°.	9,968	gr
Après 3 heures à	130.	9,475	0,493
» 2 »	160.	9,458	0,510
» 1 »	200.	9,457	0,511

Les 18 milligrammes d'eau perdue entre 130 et 200 degrés correspondent à 1,83 pour 100; la formule $3IO^5, HO$ correspond à 1,76. Il semble donc exister un accord entre ces deux nombres. Mais, d'un côté, cette eau s'échappant presque totalement à 160 degrés, il n'est pas exact de dire qu'elle cesse d'être chassée entre 130 et 170 degrés; d'autre part, l'eau contenue dans l'acide iodique hydraté peut être chassée entièrement à la température de 130 degrés, pourvu que l'on maintienne assez longtemps cette température. Les nombres suivants montrent comment se fait cette perte de l'eau à 130 degrés :

		gr	Perte de poids.
Poids de la matière à	20°.	9,895	gr
Après 6 heures à	130.	9,408	0,487
» 2 »	130.	9,400	0,495
» 4 »	130.	9,385	0,510
» 2 »	130.	9,382	0,513
» 4 »	130.	9,381	0,514
» 2 »	170.	9,375	0,520
» 2 »	210.	9,375	0,520

Ces nombres et les précédents font voir que toute l'eau de l'acide iodique hydraté peut être chassée à la température de 130 degrés, que cette perte d'eau, quand elle s'effectue à une température plus élevée, ne présente pas d'arrêt entre 130 et 170 degrés, et qu'elle a lieu d'une manière continue, quelle que soit la température, jusqu'à ce que l'acide iodique soit devenu entièrement anhydre. Les expériences de Millon ne peuvent donc pas établir l'existence d'un hydrate contenant $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau.

Il me sera facile, en m'appuyant sur d'autres considérations, de prouver que cet hydrate n'existe pas. On sait, d'après les travaux de M. Henri Sainte-Claire Deville, que lorsqu'un corps composé peut perdre un de ses éléments sous l'action de la chaleur, l'élément qui se volatilise possède une tension qui varie quand la température change, mais reste constante à une même température. Si donc je mesure la tension de la vapeur d'eau qui s'échappe de l'hydrate IO^5, HO à une certaine température, puis celle de la vapeur qui s'échappe à la même température d'un mélange de cet hydrate avec de l'acide anhydre dans les proportions nécessaires pour constituer l'hydrate $3IO^5, HO$, je dois trouver, pour deux hydrates différents, des tensions de dissociation différentes. Si, au contraire, la tension est la même dans les deux cas, c'est-à-dire si elle est indépendante de la quantité d'acide anhydre mise en présence, il en faudra conclure que cet acide ne joue aucun rôle, et que, des deux côtés, c'est le même hydrate qui s'est décomposé en donnant la même tension à la même température. Or en opérant d'une manière analogue à celle qu'ont suivie M. Debray, dans l'étude de la dissociation du carbonate de chaux et des sels hydratés, et M. Isambert, dans celle des chlorures ammoniacaux, l'expérience montre que l'acide monohydraté, chauffé d'abord à 100 degrés pour lui enlever une portion de son eau, donne les tensions suivantes :

Température.	Pression.
85°	293mm
85	293
85	292
85	293

Le mélange d'acide anhydre et d'acide monohydraté, chauffé à 100 degrés dans les proportions qui correspondent à la formule $3IO^5, HO$, donne :

Température.	Pression.
85°,0	291mm
85,2	295
85,1	292
85,0	289

La tension de la vapeur d'eau, à une température déterminée, est donc indépendante de la quantité d'acide iodique anhydre, et par conséquent l'hydrate IO^5, HO est la seule combinaison de l'acide iodique anhydre avec l'eau.

J'aurai d'ailleurs l'occasion de montrer, dans la suite de ce travail, que le composé $3IO^5, HO$ ne prend naissance dans aucune des conditions indiquées par Millon.

III. — Acide iodique monohydraté IO^5, HO.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide iodique monohydraté est un corps solide, incolore, transparent et se présentant sous la forme de cristaux très-nets dérivant d'un prisme rhomboïdal droit, décrits par MM. Rammelsberg, Schabus et Marignac [1]. L'eau en dissout environ le double de son poids à la température ordinaire, et cette dissolution se fait sans variation sensible de température. C'est un liquide incolore, visqueux, présentant une densité très-considérable, qui est, à 12°, 5, égale

[1] Rammelsberg, *Jahresbericht*, 1853, p. 330; *Annales de Poggendorff*, t. XC, p. 12. — Schabus, *Jahresbericht*, 1854, p. 310. — Marignac, *Jahresbericht*, t. X, p. 124; *Annales des Mines*, 5e série, t. IX, p. 1.

à 2,842. Soumise à l'action de la chaleur, cette dissolution bout à 104 degrés sous la pression de 760 millimètres, perd graduellement toute son eau et laisse de l'acide iodique monohydraté sous la forme d'une masse blanche. Quand on refroidit rapidement une dissolution très-concentrée, elle se prend en une matière blanche, pâteuse, sans apparence de cristallisation, tandis que, lentement évaporée à 40 ou 45 degrés, elle dépose des cristaux volumineux, surtout lorsqu'on opère sur une quantité d'acide un peu considérable. Ces cristaux, souvent opalins, le sont toujours quand la dissolution, assez difficile à filtrer, n'est pas parfaitement transparente. La chaleur les décompose en eau et en acide iodique anhydre.

L'alcool dissout l'acide iodique monohydraté d'autant plus facilement que la quantité d'eau qu'il contient est plus considérable; l'alcool absolu ne le dissout que peu. Quel que soit d'ailleurs son degré de concentration, l'alcool, abandonné à la température ordinaire, au contact de l'acide iodique, s'altère rapidement; la liqueur se colore en brun très-foncé, de l'iode se dépose bientôt en cristaux, tandis que l'alcool s'oxyde et que de l'éther acétique prend naissance. Je reviendrai plus tard sur cette réaction.

L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique, les carbures d'hydrogène ne dissolvent pas l'acide iodique monohydraté; l'un quelconque de ces corps peut donc servir pour déterminer la densité et le coefficient de dilatation de l'acide iodique. J'ai employé, comme avec l'acide anhydre, l'essence de térébenthine, ce qui m'a donné :

Acide iodique cristallisé dans l'eau :

Poids de l'eau qui remplit le flacon à zéro ..	31^{gr},040
Poids de l'essence qui remplit le flacon à zéro.	27,254
Poids de l'acide iodique.................	8,445
Perte de poids à zéro.....................	1,521
» 50°,8.................	1,386

Densité de l'acide iodique monohydraté à zéro.....		4,869
»	» 50°,8 ...	4,816

Coefficient de dilatation entre zéro et 58°,8....... 0,0002242

J'ai admis pour densité et coefficient de dilatation de l'essence les nombres donnés plus haut à propos de l'acide iodique anhydre, et pour coefficient de dilatation du verre le nombre 0,000008.

Il ne m'a pas été possible, par ce moyen, de déterminer le coefficient de dilatation entre des limites plus étendues. Vers 65 degrés l'acide iodique commence à attaquer l'essence de térébenthine, et celle-ci se colore par de l'iode mis en liberté.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

1. — *Action des corps simples.* — *Métalloïdes.*

Action de l'azote. — Nulle.

Action du phosphore. — Quand on plonge un morceau de phosphore dans une dissolution concentrée d'acide iodique, sa surface devient immédiatement brune, la liqueur se colore fortement, le phosphore fond par suite de l'élévation de la température, et bientôt l'échauffement de la masse devenant très-considérable, des vapeurs d'iode mélangées de vapeurs d'eau se dégagent en abondance : le phosphore disparaît en entier, et la liqueur, refroidie et limpide, contient une grande quantité d'iode cristallisé et de l'acide phosphorique en dissolution.

Si la dissolution d'acide iodique est plus étendue, les mêmes phénomènes se reproduisent avec un peu moins d'énergie.

Avec une liqueur extrêmement diluée, la réaction est plus lente, la température ne s'élève pas à cause de la grande masse d'eau mise en présence, la liqueur se colore en jaune clair, et au bout de quelque temps contient de

l'acide phosphorique, du phosphore en excès et de l'acide iodhydrique. L'acide iodique disparaît entièrement.

Le phosphore rouge décompose également à froid la dissolution concentrée d'acide iodique. Dès qu'il y a contact entre ces deux corps, une réaction très-vive, accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur, se manifeste; le phosphore se dissout à l'état d'acide phosphorique, tandis que l'iode se répand en vapeurs dans l'atmosphère. Les mêmes phénomènes se reproduisent moins énergiquement avec une dissolution plus étendue d'acide iodique, mais si diluée qu'elle soit, le phosphore rouge la décompose rapidement en s'oxydant et en mettant l'iode en liberté.

Action de l'arsenic. — Lorsqu'on met en contact une dissolution concentrée d'acide iodique avec de l'arsenic en poudre, la réaction est instantanée. L'échauffement énergique qui a lieu met en liberté une quantité de vapeurs d'iode, et l'arsenic se dissout en donnant de l'acide arsénique. La liqueur, filtrée, neutralisée par l'ammoniaque et évaporée, donne en effet un résidu blanc très-soluble dans l'eau, qui, par les sels d'argent, donne le précipité rouge-brique d'arséniate d'argent caractéristique de l'acide arsénique.

Si étendue que soit la dissolution d'acide iodique, elle est attaquée à froid par l'arsenic pulvérisé; le dégagement de chaleur est d'autant moins sensible que la liqueur est plus diluée; mais la décomposition commence toujours immédiatement, comme le prouve la coloration de la liqueur par suite de l'iode mis en liberté.

Quand l'arsenic, au lieu d'être pulvérisé, est en gros fragments et en excès par rapport à l'acide iodique, l'action est moins énergique; elle ne commence qu'entre 25 et 30 degrés. L'arsenic se dissout lentement, de l'iode se sépare, et l'on retrouve, outre l'arsenic qui demeure en excès, de l'acide arsénieux, qui se rassemble, sous forme d'une poudre blanche, au fond du vase.

Ces réactions du phosphore et de l'arsenic se produisent avec facilité et donnent naissance à des produits simples. Je les utilise ailleurs pour déterminer la chaleur de combustion de l'iode.

Action du charbon. — Le charbon n'est pas attaqué par l'ébullition avec la dissolution concentrée d'acide iodique, mais si l'on vient à chauffer celle-ci dans un tube scellé avec du charbon en poudre, ce dernier peut disparaître entièrement à l'état d'acide carbonique, tandis que l'iode de l'acide iodique se retrouve en cristaux dans la liqueur. J'ai opéré avec diverses variétés de charbon, voici les résultats auxquels je suis parvenu :

1° Charbon de bois purifié en le soumettant à l'action du chlore et le lavant longtemps : chauffé à 160 degrés, il se transforme entièrement en acide carbonique; le résidu est un culot fondu d'iode entièrement soluble dans l'alcool.

2° Charbon de sucre : chauffé entre 175 et 180 degrés, il donne de l'acide carbonique et un résidu d'iode pur.

3° Noir de fumée calciné : même résultat.

4° Charbon de cornues à gaz : attaqué entièrement à 180 degrés, et donnant de l'acide carbonique, de l'iode et quelques traces d'une matière blanche insoluble dans l'alcool.

5° Coke du commerce : même résultat que le précédent; le résidu blanc est un peu plus considérable. Ce résidu, d'autant plus abondant que le charbon est plus impur, provient de l'attaque des cendres par l'acide iodique. Je l'ai trouvé toutes les fois que le charbon contenait des matières étrangères. Ce corps, soluble dans beaucoup d'eau bouillante, se décompose sous l'action de la chaleur en dégageant de grandes quantités d'iode. Il contient de l'acide iodique, de l'oxyde de fer, de l'alumine, de la silice avec un peu de magnésie et de chaux.

6° Houille : attaquée à 180 degrés en donnant de l'iode

et de l'acide carbonique; la liqueur reste colorée en brun foncé.

7° Anthracite : elle se dissout à 210 degrés avec production d'acide carbonique, d'iode et de résidu provenant des cendres.

8° Graphite impur : le graphite n'est attaqué que vers 240 degrés, et lentement; il se forme de l'acide carbonique, de l'iode et le résidu blanc dû aux impuretés. Il reste du charbon non attaqué.

9° Graphite pur : lentement dissous à 240 degrés en formant de l'acide carbonique et laissant un résidu d'iode entièrement soluble dans l'alcool.

10° Diamant blanc : n'est pas attaqué, même par une exposition prolongée avec l'acide iodique, à 260 degrés.

Au résumé, exception faite du diamant, toutes les variétés du carbone décomposent l'acide iodique au-dessous de 260 degrés, en se transformant en acide carbonique et mettant l'iode en liberté. Il n'y a de différence que dans la rapidité de l'attaque et la température à laquelle elle a lieu.

Action du bore. — Le bore amorphe est dissous à 40 degrés environ, par une dissolution d'acide iodique; tout le bore disparaît, de l'iode se dégage et de l'acide borique reste dans la liqueur. Cette réaction est très-remarquable; on sait, en effet, que le bore résiste à tous les acides, même à l'acide nitrofluorhydrique.

Le bore cristallisé lui-même décompose l'acide iodique. Il suffit de chauffer ces deux corps ensemble à la température de 200 degrés, pour que le bore se dissolve entièrement à l'état d'acide borique qui se retrouve dans la liqueur, l'iode étant mis en liberté.

Action du silicium. — Le silicium amorphe est difficilement attaqué par l'acide iodique. C'est à 250 degrés seulement qu'il passe à l'état de silice avec séparation d'iode.

Le silicium cristallisé décompose aussi l'acide iodique à cette même température, mais l'action est très-lente; il se forme encore de l'iode et de la silice, tandis qu'il reste un excès de silicium.

Les différences qui se manifestent ici dans l'action du bore et du silicium sur l'acide iodique peuvent trouver, sinon une explication, du moins une de leurs causes, dans les différences calorifiques que l'on constate en les combinant avec l'oxygène.

D'après des expériences récentes de MM. L. Troost et P. Hautefeuille [1], on sait qu'en brûlant, dans l'oxygène pour donner de l'acide borique, 1 gramme de bore dégage 14420 calories, tandis qu'en produisant de la silice, 1 gramme de silicium amorphe en fournit 7830 et 1 gramme de silicium cristallisé 7540 seulement.

On pouvait donc s'attendre à voir le bore se dissoudre à plus basse température que le silicium, et ce dernier décomposer l'acide iodique plus facilement à l'état amorphe qu'à l'état cristallisé.

Action du soufre. — Il n'agit pas à froid. L'ébullition, avec une dissolution saturée d'acide iodique, ne l'attaque pas davantage. Après plusieurs heures on trouve difficilement, dans la liqueur, des traces d'acide sulfurique et d'iode; mais, si l'on opère à 150 degrés dans un tube scellé, tout le soufre se transforme en acide sulfurique, et l'iode se rassemble au fond du tube sous forme d'un culot métallique.

Action du sélénium. — Sans action, à froid comme à l'ébullition, sur la dissolution saturée, il se dissout entièrement à l'état d'acide sélénieux quand on le chauffe avec elle à 200 degrés, dans un tube scellé. De l'iode se sépare comme au cas précédent.

---

[1] TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séances des 31 janvier et 7 février 1870).

Action des métaux.

Action des métaux alcalins. — Le potassium et le sodium décomposent instantanément une dissolution concentrée d'acide iodique ; aussitôt que le métal arrive en contact avec elle, il est projeté en tous sens par fragments enflammés.

Action du magnésium. — Il agit immédiatement à froid. De l'hydrogène se dégage ainsi que beaucoup d'iode, et la température s'élève. Si la solution est extrêmement diluée et contient environ 0,001 de son poids d'acide anhydre, l'action est très-lente, mais se produit encore à froid; l'iode qui devient libre colore légèrement la liqueur en jaune, et de l'hydrogène se dégage sur le métal.

Action de l'aluminium. — Elle est analogue, mais bien moins énergique. Une dissolution concentrée peut encore attaquer le métal à froid, mais lentement, et ce n'est qu'en élevant la température qu'on obtient un dégagement abondant d'iode et d'hydrogène.

Action du bismuth. — Nulle à froid. A chaud le métal est attaqué avec lenteur et se recouvre d'une poudre blanche insoluble d'iodate de bismuth.

Action de l'étain. — Une dissolution saturée d'acide iodique n'attaque ce métal ni à froid, ni à l'ébullition. Sur le plomb elle n'agit pas davantage.

Action du zinc. — Lente à froid, bien plus rapide à 100 degrés ; le métal se couvre d'une poudre blanche d'iodate de zinc, et de l'hydrogène se dégage. La réaction est analogue avec le *cadmium*, et ce métal, plus difficilement attaqué que le zinc, donne, comme lui, de l'hydrogène et dépose de l'iodate de cadmium.

Action du fer. — Le fer se dissout bien à chaud, même avec une solution étendue ; il se produit une poudre blanche très-légère, analogue à celle que donne un iodate alcalin dans un sel de protoxyde de fer et que l'ébullition trans-

forme de même en une poudre jaune, amorphe d'iodate de sesquioxyde de fer, tandis que des vapeurs d'iode se dégagent.

Action du cuivre. — Abandonné dans une dissolution froide d'acide iodique, le cuivre se recouvre lentement d'un dépôt blanc qui paraît être un iodate de sous-oxyde de cuivre; l'ébullition de la liqueur transforme, en effet, cette matière en iodate de protoxyde de cuivre, et de l'iode est mis en liberté.

Action du mercure. — Le mercure lentement attaqué à froid l'est rapidement, au contraire, quand on échauffe la liqueur. Le métal devient pâteux et de l'iodate de mercure se dépose sous forme d'une poudre blanche, à laquelle on trouve de l'iodure de mercure mélangé.

Action de l'argent. — Il n'est attaqué que très-peu par une dissolution concentrée et froide d'acide iodique; l'action, sur une liqueur chauffée, est encore lente et, dans les deux cas, le métal se recouvre d'une poudre blanche insoluble d'iodate d'argent, tandis que de l'iode se sépare.

Le *palladium* n'est attaqué dans aucun cas.

Action de l'or et du platine. — D'après Davy « les métaux décomposent l'acide iodique en s'oxydant (1); » d'après Sérullas (2), « ils ne sont pas attaqués; » et, en effet, la solution même concentrée et bouillante est sur eux sans action. La dissolution obtenue par Davy, avec l'acide iodique préparé avec l'acide hypochlorique, était due, selon toute apparence, au chlore que l'acide iodique devait retenir.

2. — *Action des corps composés.*

Action des acides.

Acide sulfurique. — D'après Davy (3), « l'acide sulfurique donne, dans la dissolution d'acide iodique, un préci-

(1) et (3) Davy, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCVI, p. 289; 1815.
(2) Sérullas, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 264.

pité qui, sous l'action de la chaleur, dégage de l'eau, puis fond et donne, par refroidissement, des cristaux rhomboïdaux jaune pâle que la température de décomposition de l'acide iodique ne détruit pas. Chauffé davantage, il s'en dégage de l'iode, de l'oxygène et de l'acide sulfurique. » Sérullas (1) n'admet pas l'existence de ce composé, il le regarde « comme un simple précipité d'acide iodique qui, lavé à l'eau et séché, ne retient pas trace de l'acide précipitant ; » pour Millon (2), « l'acide iodique qui a bouilli avec de l'acide sulfurique donne, par refroidissement, des paillettes blanches de l'hydrate $3IO^5HO$. Quand l'acide iodique se dissout à chaud dans l'acide sulfurique sans qu'il y ait dégagement d'oxygène, un cinquième du poids de l'acide sulfurique s'y dissout et, par le refroidissement, donne un dépôt de substance blanche nacrée qui, après avoir été séché sur une brique au-dessus de l'acide sulfurique concentré, a la formule $3(SO^3,HO)IO^5,HO$. Il se détruit au contact de l'eau et de l'alcool absolu. Si l'on opère avec de l'acide sulfurique contenant 3 équivalents d'eau, on obtient le composé $3(SO^3,3HO)IO^5,HO$; avec de l'acide sulfurique contenant 5 équivalents d'eau on n'obtient plus que l'hydrate

$$IO^5,\tfrac{1}{3}HO. \text{ »}$$

Quand on dissout de l'acide iodique dans de l'eau renfermant environ 0,1 d'acide sulfurique, on obtient, par refroidissement, des cristaux brillants, transparents, présentant toutes les propriétés physiques et chimiques de l'acide cristallisé dans l'eau pure; ils ne contiennent pas trace d'acide sulfurique, leur composition est

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique........	94,76	94,89	IO^5
Eau................	5,24	5,11	HO
	100,00	100,00	

(1) Sérullas, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 264.

(2) Millon, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400; t. XII, p. 336.

Elle correspond bien à la formule IO^5,HO.

Lorsqu'on dissout l'acide iodique dans l'acide sulfurique contenant environ 3 équivalents d'eau, on obtient encore de l'acide iodique monohydraté et non pas le composé $3(SO^3,3HO)IO^5,HO$ de Millon. La dissolution faite à chaud abandonne, par le refroidissement, des cristaux en aiguilles disposées comme des feuilles de fougère. Ces cristaux bien égouttés sur de la porcelaine dégourdie, puis lavés à plusieurs reprises avec de l'eau froide qui n'en dissout chaque fois qu'une faible quantité, desséchés de nouveau sur l'acide sulfurique concentré, puis analysés, m'ont fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique...........	94,78	94,89	IO^5
Eau....................	5,22	5,11	HO

qui conduisent à la formule IO^5,HO.

Ces cristaux dissous dans l'eau et précipités par un sel de baryte donnent un dépôt blanc entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. Ils ne contiennent donc pas d'acide sulfurique, celui-ci formant avec la baryte du sulfate complétement insoluble dans l'acide chlorhydrique.

En prenant de l'acide sulfurique aussi concentré que possible on n'obtient pas davantage le composé

$$3(SO^3,HO)\,IO^5,HO$$

de Millon; ce chimiste indique d'ailleurs la formation d'autres combinaisons dans ces circonstances : « quand la dissolution s'accomplit avec un faible dégagement d'oxygène [1], au sein du liquide bouillant se déposent des lamelles jaunes de soufre, qui recueillies sur une brique et séchées sur l'acide sulfurique concentré présentent la composition $4IO^5+IO^4+SO^3,HO$. En laissant le déga-

[1] Millon, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 336.

gement d'oxygène continuer pendant sept ou huit minutes les cristaux sont un peu plus foncés et répondent à la formule $2IO^5 + IO^4 + SO^3, HO$. Ces corps sont décomposables par l'air humide en acide sulfurique, eau et iode. Ils sont très-solubles à chaud et insolubles à froid dans l'acide sulfurique. »

Je n'ai obtenu aucun de ces composés. En dissolvant l'acide iodique dans l'acide sulfurique très-concentré à la température de 310 degrés environ la liqueur se colore très-légèrement en jaune. Si on la laisse refroidir, vers 200 degrés commencent à se déposer de belles aiguilles jaune clair, plus denses que l'acide sulfurique, et formées par la réunion d'autres aiguilles plus petites. Placées sous une cloche dont l'air est bien sec et sur de la porcelaine dégourdie, elles se dépouillent peu à peu de l'acide sulfurique qui les imprègne et sont parfaitement sèches au bout de cinq à six jours. Au lieu de se décomposer par l'eau comme l'indique Millon, elles s'y dissolvent simplement sans que la température s'élève, et cette dissolution est très-légèrement colorée par des traces d'iode auxquelles est due sans doute la teinte jaune des cristaux. Les aiguilles retiennent d'ailleurs toujours une petite quantité d'acide sulfurique, et quand elles en contiennent une proportion notable, l'eau les décompose avec dégagement de chaleur en mettant de l'iode en liberté.

Pour faire l'analyse de ces cristaux j'en ai dissous un poids connu dans très-peu d'eau et ajouté à la liqueur de l'azotate de baryte; le précipité blanc formé était un mélange d'iodate et de sulfate de baryte, qui, lavé, séché, pesé, puis traité à chaud par un excès d'acide chlorhydrique pour décomposer tout l'iodate de baryte, a laissé seulement le sulfate, qu'il n'y avait plus qu'à recueillir et à peser.

Quant à la petite quantité d'iode libre, après avoir séparé par filtration le mélange d'iodate et de sulfate de baryte, j'ai ajouté à la liqueur filtrée du nitrate d'argent;

l'iode, précipité à l'état d'iodure d'argent, a été facilement recueilli et pesé.

J'ai obtenu comme résultats :

Matière employée.....	4gr,223	
Acide iodique (IO^5).....	3,801	90,18
Acide sulfurique (SO^3)...	0,215	5,34
Eau................	0,187	4,44
Iode..............	0,051	0,12
	4,254	100,08

Cette composition n'est d'ailleurs pas toujours la même et varie selon que le produit a été plus ou moins bien débarrassé d'acide sulfurique. J'ai trouvé des quantités d'acide sulfurique qui n'ont jamais dépassé 6,5 pour 100, tandis que le composé $3(SO^3, HO)IO^5, HO$ de Millon en contiendrait 50 pour 100, et le composé SO^3, HO, IO^5, HO 20 pour 100 à peu près. Les cristaux jaunes peuvent donc être regardés comme de l'acide iodique monohydraté coloré par des traces d'iode et retenant mécaniquement un peu d'acide sulfurique, qu'il est très-difficile de lui enlever tout à fait.

En maintenant pendant quelque temps ces cristaux à la température de 210 degrés, ils laissent échapper des vapeurs d'eau et d'acide sulfurique et donnent un résidu blanc d'acide iodique anhydre soluble dans l'eau ; les sels de baryte déterminent dans la liqueur un précipité blanc entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. Des cristaux provenant d'une préparation spéciale m'ont donné :

Matière employée....	2,755
Acide iodique (IO^5).........	94,34
Acide sulfurique et eau......	5,45
	99,79

Cet acide sulfurique en petite quantité peut donc être regardé comme une impureté des cristaux.

Quand les aiguilles jaunes se sont déposées, on obtient, en laissant refroidir la liqueur au-dessous de 50 degrés, un abondant précipité de paillettes blanches très-petites et très-difficiles à purifier. Millon les regarde comme l'hydrate $IO^5 \frac{1}{3} HO$: « L'acide qui a bouilli avec de l'acide sulfurique donne par refroidissement des paillettes blanches nacrées de l'hydrate $IO^5, \frac{1}{3} HO$ (1). » Ces paillettes se produisent dès que la liqueur se refroidit, quand l'acide sulfurique a été saturé d'acide iodique à 310 degrés environ. Desséchées sur la porcelaine dégourdie au-dessus d'acide sulfurique, elles se réunissent en une masse blanche qui ne parait pas cristallisée, que l'eau dissout sans la décomposer, en s'échauffant à peine, et dont la composition n'est pas constante. Elles retiennent toujours un peu d'acide sulfurique dont la proportion ne dépasse jamais 10 pour 100, et une quantité d'eau toujours très-voisine de la quantité 5,11 pour 100 que renferme l'acide iodique monohydraté.

« Enfin quand la dissolution de l'acide iodique s'opère avec un dégagement prolongé d'oxygène, en évitant la production de l'iode, ou bien quand on volatilise une quantité d'iode très-abondante, on obtient, d'après Millon, des combinaisons nouvelles (2). Si le dégagement d'oxygène est poussé jusqu'à l'apparition de l'iode, des mamelons jaune-citron se déposent, et leur composition est $IO^4 + 2(SO^3, HO)$. Après un dégagement très-abondant d'iode et d'oxygène, les croûtes cristallines jaune-orangé qui se produisent au bout d'un jour de repos ont pour formule $I^5O^{19} + 10(SO^3, HO)$. Dans les produits qui se déposent ensuite, l'acide sulfurique décroît progressivement.

» En opérant sur de plus grandes quantités de matière, on obtient des combinaisons plus complexes; par exemple, après un dégagement prolongé d'oxygène, un produit cris-

---

(1) MILLON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400.
(2) MILLON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 336.

tallisé jaune-orangé répondant à la formule

$$[2IO^5 + IO^4 + SO^3, HO] + [IO^4 + 2(SO^3HO)],$$

Millon admet d'ailleurs que les combinaisons solubles avec IO^5, IO^4, I^5O^{19}, ou même d'autres composés oxygénés de l'iode, ont dû lui échapper. »

Lorsque, après avoir dissous l'acide iodique dans l'acide sulfurique concentré, on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide iodique se décompose peu à peu, l'oxygène ne se dégage pas seul, mais est accompagné de vapeurs d'iode. Si l'on arrête l'ébullition pendant ce dégagement, l'acide refroidi à l'abri de l'humidité semble coloré en vert foncé. Au bout de douze à quinze jours de repos, il est redevenu limpide, tandis qu'on trouve au fond du vase un dépôt d'iode en paillettes brillantes et très-fines. La liqueur qui surnage traitée par un sel de baryte donne un mélange de sulfate et d'iodate; ce dernier, que l'on peut enlever par l'acide chlorhydrique, diminue d'autant plus que l'ébullition a duré davantage; lorsqu'on a fait bouillir la liqueur jusqu'à ce que l'iode cesse de se dégager, l'acide iodique est entièrement détruit et l'acide sulfurique, qui n'en contient plus, n'est que très-légèrement coloré en vert par un peu d'iode, qu'un repos prolongé laisse déposer au fond du vase.

En résumé, l'acide sulfurique, quel que soit son degré de concentration, ne fait que dissoudre l'acide iodique et le déposer ensuite par refroidissement sous la forme d'acide monohydraté qu'on débarrasse difficilement de l'acide sulfurique interposé, surtout si les cristaux d'acide iodique sont très-petits. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition l'acide iodique est peu à peu décomposé ; pendant tout le temps qu'elle dure l'acide sulfurique contient des proportions variables d'iode et d'acide iodique, ce dernier diminuant sans cesse jusqu'à ce que l'iode cesse de se dégager. Les combinaisons complexes indiquées par Millon comme formées

d'acide iodique avec l'acide sulfurique, ainsi que les composés plus complexes qui contiennent, d'après ce chimiste, des acides sulfurique, iodique, hypo-iodique (IO^4) et sous-hypo-iodique (I^5O^{19}), me paraissent donc ne pas exister dans les conditions signalées par l'auteur. Il en est par conséquent de même des combinaisons IO^4, acide hypo-iodique, et I^5O^{19}, acide sous-hypo-iodique, que Millon extrait des premières.

Action de l'acide sulfureux. — Quand on mélange deux dissolutions, l'une d'acide sulfureux, l'autre d'acide iodique, il y a décomposition immédiate de ce dernier; de l'iode se sépare et l'acide sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique.

Action de l'acide azotique. — D'après Davy [1], « l'acide azotique se combine avec l'acide iodique et donne des cristaux rhomboïdaux aplatis que l'on peut sublimer en partie sans les décomposer. Ils se dédoublent en acide azotique, iode et oxygène à une température bien inférieure à celle du composé analogue donné par l'acide sulfurique. » Sérullas [2] admet que « l'acide azotique précipite simplement l'acide iodique de sa dissolution sans se combiner avec lui. »

L'acide azotique peut dissoudre l'acide iodique; et la liqueur lentement évaporée abandonne de beaux cristaux brillants d'acide iodique monohydraté ne contenant pas d'acide azotique; l'analyse de ces cristaux a donné :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique............	94,80	94,89	IO^5
Eau....................	5,20	5,11	HO

Ils contiennent donc bien un équivalent d'eau.

---

(1) Davy, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCVI, p. 289.
(2) Sérullas, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 264.

Action de l'acide phosphorique. — Davy [1] admet une combinaison d'acide iodique avec l'acide phosphorique se présentant sous la forme « d'un composé cristallin jaune, volatil sans décomposition. » Son existence est comme celle des précédents niée par Sérullas.

L'acide phosphorique sirupeux détermine dans une solution concentrée d'acide iodique un précipité blanc. Ce précipité se dissout quand on élève la température, et par refroidissement l'acide iodique se dépose de nouveau sous la forme de petits cristaux blancs et opaques contenant un équivalent d'eau.

Quand les dissolutions d'acides phosphorique et iodique sont étendues, leur mélange ne détermine aucun précipité; par évaporation lente on obtient de beaux cristaux transparents d'acide monohydraté; leur analyse a conduit aux nombres :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique...........	94,96	94,89	IO^5
Eau	5,04	5,11	HO

qui s'accordent avec la formule IO^5, HO.

Action de l'acide arsénique. — Une dissolution sirupeuse d'acide arsénique agit comme celle d'acide phosphorique et donne également de petits cristaux blancs d'acide iodique monohydraté.

Action de l'acide arsénieux. — A froid l'acide iodique est presque immédiatement réduit par l'acide arsénieux en poudre. Si la dissolution d'acide iodique est concentrée, la température s'élève beaucoup, de l'iode se dégage et l'acide arsénieux se transforme entièrement en acide arsénique, si l'acide iodique est en excès. La poudre d'acide arsénieux se colore par l'iode, pour peu que la dissolution dans laquelle on l'introduit contienne d'acide iodique. Cependant quand la proportion de ce dernier est extrêmement

---

(1) Davy, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCVI, p. 289.

faible sa décomposition ne s'effectue qu'à la température de 30 degrés environ.

Lorsqu'on mélange ensemble de l'acide iodique et de l'acide arsénieux, tous deux solides et pulvérisés, la masse noircit presque immédiament, s'échauffe, dégage de l'iode, et abandonne à l'eau de l'acide arsénique, facile à reconnaître avec les sels d'argent.

Action de l'acide sulfhydrique. — Ce corps décompose immédiatement l'acide iodique en dissolution ; il se forme de l'eau, tandis qu'un mélange d'iode et de soufre se précipite.

Action de l'acide chlorhydrique. — Ce corps, d'après Soubeiran, « décompose l'acide iodique en donnant du trichlorure d'iode, de l'eau et du chlore [1]. »

Quand on met en contact avec l'acide iodique de l'acide chlorhydrique pur et concentré, la température s'élève, du chlore se dégage en abondance, et la liqueur se colore en jaune orangé par suite de la formation du perchlorure d'iode. Tout l'acide iodique est décomposé si l'acide chlorhydrique se trouve en grand excès ; au contraire, si l'acide iodique domine il se dissout en partie et par l'évaporation très-lente de la liqueur se dépose en beaux cristaux transparents, incolores et très-brillants, dont l'analyse fournit les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique......	94,88	94,89	IO^5
Eau...............	5,12	5,11	HO

ce qui conduit à la formule IO^5,HO de l'acide monohydraté.

Action de l'acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique et l'acide iodique se décomposent réciproquement, il se produit de l'eau et un dépôt très-abondant d'iode.

Action de l'acide fluorhydrique. — Une dissolution

---

(1) SOUBEIRAN, *Journal de Pharmacie*, t. XIII, p. 421.

d'acide fluorhydrique décompose l'acide iodique à froid, la température s'élève, et l'iode, mis en liberté, colore la liqueur en rouge. L'ébullition fait disparaître cette coloration en volatilisant l'iode, et tout l'acide iodique disparaît quand l'acide fluorhydrique est en grand excès. Dans le cas contraire, une portion de l'acide iodique ne fait que se dissoudre et, par le refroidissement, se dépose sous forme de petits cristaux transparents, contenant toujours 1 équivalent d'eau ; leur analyse a donné, en effet :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique......	94,71	94,89	IO^5
Eau..............	5,23	5,11	HO

Ces nombres sont d'accord avec la formule de l'acide monohydraté. J'étudierai ultérieurement les produits qui résultent de l'action de l'acide fluorhydrique sur l'acide iodique.

Action de l'acide acétique. — L'acide iodique est insoluble dans l'acide acétique concentré et ne l'attaque pas à la température à laquelle il bout. Mais si l'on chauffe dans un tube scellé et à 210 ou 220 degrés un mélange d'acide iodique et d'acide acétique, ce dernier est oxydé, de l'iode se sépare, et le tube contient une grande quantité d'acide carbonique ; la liqueur reste colorée en brun.

Action des corps composés autres que les acides.

Oxydes métalliques. — Les oxydes sont, en général, attaqués par l'acide iodique en dissolution. Ceux qui sont hydratés donnent immédiatement naissance à l'iodate qui leur correspond et qui, le plus souvent, se précipite en poudre ; ceux qui sont anhydres, comme l'oxyde de mercure, sont attaqués avec beaucoup plus de lenteur.

Sulfures. — L'acide iodique oxyde les sulfures en général. Quand on mélange des dissolutions concentrées d'acide iodique et d'un sulfure alcalin, la réaction très-énergique dégage une quantité de chaleur considérable, il se forme un iodate, un iodure, et du soufre se dépose.

Les sulfures métalliques sont attaqués également; ainsi la pyrite de fer, qui, à froid, ne décompose pas sensiblement la dissolution d'acide iodique, se dissout vivement dès qu'on échauffe la liqueur. La réaction commence vers 40 degrés, devient de plus en plus énergique à mesure que la température s'élève, et quand on arrive à l'ébullition, de l'iode se dégage en abondance, tandis que la liqueur contient de l'acide sulfurique et une poudre jaune d'iodate de sesquioxyde de fer. La galène se comporte de même : la réaction qui ne commence que vers 80 degrés devient très-vive à l'ébullition, et le sulfure disparaît en donnant de l'iode, de l'acide sulfurique et de l'iodate de plomb. J'espère appliquer cette réaction à l'analyse de certains sulfures naturels.

Bromures et iodures. — Les bromures et iodures alcalins, mis en présence d'une dissolution concentrée d'acide iodique, sont décomposés à froid; on obtient de l'iode ou du brome et un iodate alcalin qui se dépose en partie à cause de sa faible solubilité.

Cyanures. — Sous l'influence de l'acide iodique, les cyanures alcalins en dissolution concentrée donnent à froid un dégagement d'acide cyanhydrique, pendant qu'un iodate se produit. Les cyanures d'argent et de mercure ne sont pas attaqués.

Carbures d'hydrogène. — N'ayant pas encore terminé l'étude de leur action sur l'acide iodique, je dirai seulement quelques mots de ces composés.

L'acétylène n'est pas attaqué à froid, on ne constate du moins aucune action dans l'espace de quelques jours. Mais si l'on vient à mettre, dans un tube plein de gaz acétylène, un mélange de deux dissolutions d'acétylène et d'acide iodique, et si l'on chauffe vers 220 degrés, de l'iode est mis en liberté, l'acétylène passe à l'état d'acide carbonique, et on retrouve un peu d'acide acétique dans la liqueur.

La benzine chauffée à 100 degrés pendant plusieurs jours

avec de l'acide iodique anhydre n'est pas attaquée; à la température de 230 degrés, elle donne de l'acide carbonique.

L'essence de térébenthine, la paraffine sont également attaquées à chaud. Je reviendrai plus tard sur ces réactions.

Telles sont les propriétés principales de l'acide iodique soit anhydre, soit hydraté. Les réactions qui précèdent montrent avec quelle facilité remarquable il cède son oxygène dans les circonstances les plus diverses. Cette facile décomposition de l'acide iodique en fait un des oxydants les plus énergiques que les chimistes aient à leur disposition.

SECONDE PARTIE.

DES IODATES MÉTALLIQUES.

Je ne présente pas ici une monographie des iodates; j'expose seulement le résultat de mes recherches personnelles en n'extrayant, des Mémoires précédemment publiés, que les faits sur lesquels je suis en contradiction avec l'auteur et les expériences sur lesquelles j'ai fait des observations nouvelles.

Les iodates ne se rencontrent pas dans la nature. A l'exception de l'iodate de soude, que l'on trouve en très-petite quantité, mélangé à de l'iodure de sodium dans l'azotate de soude naturel du Chili qui renferme 1,5 à 2 pour 100 de ce mélange, tous sont des produits artificiels des laboratoires. Quelques-uns d'entre eux sont connus cristallisés, mais ils sont, en général, décrits comme des croûtes ou des poudres quelquefois cristallines, souvent amorphes, de composition mal définie et dont le degré d'hydratation est

généralement inconnu. J'ai obtenu un certain nombre de ces sels bien cristallisés, et je vais indiquer, avant d'entrer dans une étude particulière, les moyens de préparation qui m'ont permis de les obtenir, et les méthodes à l'aide desquelles j'ai pu déterminer leur composition.

Préparation. — Gay-Lussac préparait quelques iodates : « 1° par le mélange de l'iode avec un alcali et de l'eau, en traitant ensuite la matière par de l'alcool, pour enlever l'iodure ou l'acide iodhydrique formé en même temps; 2° par la combinaison directe de l'acide iodique et d'une base; 3° par l'action de l'acide dissous sur un métal qui s'oxyde en partie aux dépens de l'eau, en partie aux dépens de la base [1] ».

En faisant agir une dissolution d'acide iodique tantôt à froid, tantôt à chaud, sur des carbonates récemment précipités, quelquefois sur des carbonates anhydres en excès, l'acide carbonique s'échappe, et la base passe à l'état d'iodate. En évaporant très-lentement la liqueur filtrée, elle peut abandonner des iodates cristallisés. Ce procédé, qui ne fournit que rarement de beaux cristaux, n'est applicable qu'aux sels notablement solubles dans l'eau.

En mélangeant des dissolutions bouillantes et convenablement étendues d'un iodate alcalin et d'un nitrate métallique en excès, l'iodate très-peu soluble qui prend naissance se dépose en cristaux par le refroidissement de la liqueur. Avec des dissolutions convenablement préparées, on peut obtenir, comme je le dirai plus loin, des cristaux d'iodates à peine solubles dans l'eau.

Les iodates complétement insolubles dans l'eau ne s'obtiennent par aucun de ces deux procédés. Lorsqu'on mélange des dissolutions d'un iodate alcalin et d'un sel métallique, qu'elles soient étendues ou concentrées, chaudes ou froides, on obtient un précipité amorphe, légèrement

---

[1] Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCI, p. 5.

soluble dans l'acide azotique au moment où l'on vient de le produire à froid, mais qui ne s'y dissout plus dès qu'on l'a porté à 100 degrés. Je suis arrivé néanmoins à résoudre la question au moyen de l'acide azotique et à préparer cristallisés, par son intermédiaire, un certain nombre d'iodates insolubles ou très-peu solubles dans l'eau. En produisant l'iodate au milieu d'un excès d'acide azotique, on peut arriver à le dissoudre et à l'obtenir ensuite sous forme de cristaux.

Je prends une dissolution d'un nitrate métallique dont la concentration varie avec la nature du métal dissous, et j'y ajoute une grande quantité d'acide azotique pur, quelquefois un tiers du volume de la liqueur. Quand celle-ci est bouillante, j'y mélange une solution également bouillante, et de concentration déterminée, d'un iodate alcalin. L'iodate métallique ne se précipite pas dans ces circonstances, et si la liqueur se trouble légèrement, l'addition d'un peu d'acide azotique ou une simple filtration lui rend sa limpidité. La dissolution transparente laisse déposer l'iodate qu'elle renferme sous forme de cristaux plus ou moins volumineux, tantôt par refroidissement simple, tantôt en maintenant quelque temps sa température à 60 ou 70 degrés, tantôt enfin quand on l'évapore lentement à cette température.

Par l'une ou l'autre de ces trois méthodes, j'ai préparé, cristallisés, la majeure partie des iodates métalliques.

Analyse. — Pour établir la composition de ces sels, il faut déterminer :

1° La quantité d'eau;

2° La quantité de base;

3° L'acide iodique.

1° Détermination de l'eau : L'eau a toujours été dosée directement en exposant le sel a une température suffisante pour qu'elle disparaisse en entier. La perte de poids représente la quantité d'eau.

2° Détermination de la base : Le métal a été dosé par les procédés connus particuliers à chacun d'eux.

3° Détermination de l'acide iodique : Cet élément a été dosé par deux procédés : le premier, qui ne s'applique qu'aux sels facilement solubles dans l'eau, ne peut convenir qu'à un très-petit nombre d'entre eux. Il consiste à dissoudre, dans une petite quantité d'eau, le sel à analyser, et à verser dans la dissolution un excès d'azotate d'argent. On obtient ainsi un précipité blanc anhydre d'iodate d'argent, qui, lavé, séché et pesé, permet de calculer la quantité d'acide iodique anhydre contenu dans le sel.

La seconde méthode est absolument générale; elle consiste à doser l'iode de l'acide iodique à l'état d'iodure d'argent, et s'appuie sur une propriété commune à tous les iodates, savoir : leur décomposition complète sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de zinc. La base du sel passe à l'état de sulfate, tandis que l'iode s'unit au zinc en donnant un iodure très-soluble, facile à transformer en iodure d'argent.

Cette décomposition doit être faite dans un appareil fermé, pour éviter toute perte d'iode; on doit éviter avec soin la présence des bouchons, soit de liége, soit de caoutchouc, qui, rapidement attaqués par l'iode, causeraient de graves erreurs dans le dosage de ce corps.

On prend une quantité connue du sel à analyser, réduit en poudre fine, et on l'introduit dans un petit ballon de verre de 250 centimètres cubes environ. Le col de ce ballon est fermé par un bouchon de verre rodé et creux, qui s'y adapte très-exactement, et porte lui-même à sa partie supérieure deux tubulures. Dans l'une d'elles s'engage un tube de verre renflé légèrement en un point, rodé à cet endroit sur la tubulure, dans laquelle il pénètre et qu'il ferme hermétiquement. Ce tube descend dans le ballon jusqu'à 3 centimètres environ du fond, et se recourbe à sa partie supérieure en une branche horizontale, à laquelle

on peut adapter un tube de caoutchouc. Un robinet de verre est adapté sur cette branche, à 12 centimètres environ de la courbure.

La seconde tubulure porte un tube de dégagement, rodé à l'intérieur de cette tubulure, et qui se rend dans un vase contenant une dissolution d'azotate d'argent additionnée d'acide azotique.

Le ballon, soutenu par une pince, s'appuie sur un support recouvert d'une toile métallique, et peut être chauffé au moyen d'un brûleur de Bunsen.

Le robinet est destiné à faire passer dans l'appareil un courant d'acide carbonique. Ce gaz se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur du marbre, s'échappe par un autre robinet et arrive dans un laveur à cinq boules. Il y rencontre une dissolution saturée de bicarbonate de potasse, destinée à retenir les traces d'acide chlorhydrique que l'acide carbonique peut entraîner; du premier laveur il passe dans un autre semblable, mais contenant de l'acide sulfurique concentré où le gaz se dessèche. S'il arrivait humide au contact du premier robinet et du tube sur lequel il est fixé quand ceux-ci sont chauds, il en provoquerait immédiatement la rupture. Le dernier laveur et le robinet peuvent être reliés par un tube de caoutchouc.

Après avoir introduit dans le ballon la matière à analyser, on y ajoute un grand excès de zinc en grenaille, on remplit le ballon d'eau jusqu'aux deux tiers, on verse quelques gouttes d'acide sulfurique pur, et, le robinet étant fermé, on adapte au col du ballon le bouchon muni des deux tubes. La réaction commence de suite, la liqueur se colore par de l'iode qui devient libre, la température s'élève à 30 ou 40 degrés, et de l'hydrogène se dégage par le tube de dégagement en traversant le nitrate d'argent du dernier vase. La décomposition continue lentement, un peu d'iode volatilisé se dépose dans le col du ballon, tandis que presque tout ce corps, en contact dans la liqueur avec un

grand excès de zinc, se dissout à l'état d'iodure. On ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique quand l'hydrogène cesse de se dégager, en évitant la production rapide de ce gaz, qui entraînerait avec lui, dans le col du ballon, des quantités notables d'iode. L'iodate se décompose peu à peu, et la réaction est complète au bout de deux heures environ, lorsqu'on opère sur 9 à 12 décigrammes de matière. La liqueur est alors, en général, incolore, quelquefois très-légèrement jaunie par un peu d'iode, dont il existe encore une quantité très-petite dans le col du ballon. On la porte à l'ébullition au moyen du brûleur, et en ouvrant le robinet on détermine le passage de l'acide carbonique dans l'appareil. La vapeur d'eau qui se forme entraîne, en se condensant sur le col du ballon, le peu d'iode qui s'y trouve et dont la majeure partie retombe dans le liquide, où il va s'unir au zinc. Une petite quantité cependant est entraînée dans le tube abducteur, et celui-ci, complétement lavé par la vapeur d'eau qui y passe, et qui s'y condense d'abord, se dépouille de tout l'iode qu'il peut renfermer, et qui, se rendant dans le nitrate d'argent, y reste à l'état d'iodure. Le courant d'acide carbonique entraîne avec lui le peu de vapeur d'iode qu'il peut y avoir dans l'atmosphère du ballon. Pendant tout le cours de l'opération les parois du dernier vase sont mouillées de nitrate d'argent, et le vase est recouvert lui-même d'une feuille de papier, afin que, si quelques traces d'iode venaient à traverser le liquide sans y être retenues, elles puissent, en vertu de leur densité, retomber dans le vase et s'y condenser.

Après sept à huit minutes d'ébullition, on cesse de chauffer, et l'on maintient le courant d'acide carbonique pendant le refroidissement du ballon. Quand l'appareil est revenu à la température ambiante, on ferme le robinet, puis on détache le tube qui le réunit au dernier laveur. Après avoir enlevé le tube qui porte le robinet, on lave avec soin, à

l'intérieur et à l'extérieur, la portion qui plonge dans le liquide, et l'on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée du ballon; on traite, à plusieurs reprises, le zinc de ce dernier par de l'eau pure, en faisant passer ensuite cette eau sur le filtre, qu'on lave en dernier lieu et avec soin. On obtient alors 500 à 600 centimètres cubes d'une liqueur qui, sauf la petite quantité retenue dans le nitrate d'argent, renferme, à l'état d'iodure de zinc, tout l'iode du sel analysé. On réunit à cette liqueur celle du vase renfermant le nitrate, les eaux de lavage de celui-ci, puis on ajoute du nitrate d'argent en excès. En faisant bouillir la liqueur, on facilite la réunion de l'iodure d'argent et la dissolution du sulfate; il n'y a plus alors qu'à filtrer pour recueillir l'iodure qu'on lave avec soin, et qui, séché à 160 degrés, donne par son poids celui de l'iode contenu dans le sel étudié.

L'exécution de cette méthode, dont le principe est bien simple, ne présente pas de difficultés considérables; elle permet de doser l'iode d'une manière très-rigoureuse, et présente le grand avantage de s'appliquer à tous les iodates sans exception.

I. — Iodates de potasse.

Iodate neutre. — D'après Gay-Lussac [1], « on obtient l'iodate neutre de potasse par l'action de l'iode sur une dissolution de potasse; ce sont de petits cristaux blancs, grenus, d'apparence cubique, décomposables, par la chaleur, en iodure de potassium et oxygène; ils détonent au contact du charbon rouge, avec une flamme pourpre, et se dissolvent à 14 degrés dans 13 parties d'eau. » O. Henry [2] « le prépare en fondant de l'iodure de potassium dans un creuset de Hesse et projetant du chlorate

---

(1) Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCI, p. 5.
(2) O. Henry, *Journal de Pharmacie*, t. XV, p. 54.

de potasse dans la masse en fusion. La matière se boursoufle beaucoup, se liquéfie et contient alors un mélange d'iodate de potasse et de chlorure de potassium. On traite par l'eau bouillante et on laisse cristalliser l'iodate de potasse, qu'on redissout enfin pour le précipiter par l'alcool. » Berzélius ([1]) « l'obtient en décomposant le trichlorure d'iode par la potasse. » D'après H. Rose ([2]), « sa dissolution aqueuse est décomposée par l'hydrogène sulfuré avec dépôt d'iode et formation d'acide sulfurique; l'acide sulfureux agit de la même manière. » D'après M. Filhol ([3]), « l'acide chlorhydrique le décompose en chlore, eau et une combinaison de trichlorure d'iode et de chlorure de potassium. » La formule de ce sel déterminée par Gay-Lussac est IO^5,KO. Il cristallise, d'après M. Marignac ([4]), dans le système régulier.

L'iodate de potasse cristallisé dans l'eau pure est toujours anhydre, quelle que soit la température à laquelle il se dépose; les cristaux qui se forment entre 15 et 20 degrés sont petits, ternes, opaques, souvent accolés les uns aux autres. Maintenus quatre heures à 200 degrés, ils ne perdent pas 0,001 de leur poids. Le sel qui se dépose à 100 degrés est en cristaux cubiques, opalins et anhydres, qui ne perdent pas non plus à 200 degrés 0,001 d'eau; sa composition déterminée, en dosant l'acide iodique à l'état d'iodate d'argent et la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium, correspond à la formule IO^5,KO, comme l'indiquent les nombres suivants :

([1]) Berzélius, *Annalen der Physik*, von Gilbert, t. XXXVII, p. 416.
([2]) H. Rose, *Gmelin, Handbuch der Chemie*, t. II, p. 48.
([3]) Filhol, *Gmelin, Handbuch der Chemie*, t. II, p. 48.
([4]) Marignac, *Jahresbericht*, t. IX, p. 247.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.	
Acide iodique...	77,70	77,92	78,03	IO^5
Potasse	22,35	22,07	21,97	KO
	100,05	99,99	100,00	

La densité de ce sel est 2,601.

Quand on le dissout à chaud dans l'acide sulfurique étendu on obtient, au bout de quelques jours, des cristaux transparents, mais accolés les uns aux autres, et dont la forme est un prisme rhomboïdal droit terminé par un biseau placé sur les angles obtus de sa base. Ce sel, qui devient un peu rougeâtre avec le temps, paraît être un de ceux que Sérullas a décrits comme des tri-iodates (¹). C'est simplement de l'iodate neutre hydraté; il fond d'abord dans son eau quand on le soumet à l'action de la chaleur, puis abandonne celle-ci peu à peu et devient complétement sec à 190 degrés. Sa composition, représentée par la formule IO^5, KO, HO, est déterminée par les nombres qui suivent :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.	
Acide iodique ..	74,82	74,49	74,89	IO^5
Potasse	21,17	21,04	21,08	KO
Eau	4,04	4,19	4,03	HO
	100,03	99,72	100,00	

En dissolvant l'iodate neutre de potasse dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et à chaud, en ayant soin de ne mettre que peu d'iodate de potasse, on obtient, en évaporant la dissolution à 100 degrés, jusqu'à ce qu'elle cristallise, de l'acide iodique monohydraté. Les cristaux contiennent en effet :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique	94,73	94,89	IO^5
Eau..................	5,12	5,11	HO
	99,85	100,00	

(¹) Sérullas, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 246.

Lorsqu'on dissout l'iodate neutre dans un alcali, sa composition ne change pas. De petits cristaux opaques, déposés à 90 degrés, par une solution contenant un poids de potasse égal à 10 fois celui de l'iodate, ont donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique...........	78,00	78,03	IO^5
Potasse................	21,98	21,97	KO
	99,98	100,00	

Ils ne perdent pas d'eau à 200 degrés.

D'après Reimann (1), « une dissolution d'iodate de potasse, mêlée d'iodure de potassium, dépose des sels riches en iode, d'où l'acide acétique précipite de l'iode. »

En saturant par l'iode une dissolution de potasse, on n'obtient pas de combinaison d'iodate de potasse avec l'iodure de potassium; la liqueur, chauffée jusqu'à l'ébullition, dépose, par le refroidissement, de petits cristaux blancs anhydres d'iodate neutre de potasse; l'eau mère donne ensuite des trémies d'iodure de potassium colorées en jaune par un peu d'iode. Un lavage à l'eau froide fait disparaître cette coloration, et il reste de l'iodure de potassium pur.

En dissolvant directement ensemble l'iodate de potasse et l'iodure de potassium, on n'obtient pas davantage la combinaison des deux sels.

Bi-iodate. — D'après Sérullas (2), « une solution aqueuse de chlorure d'iode saturée incomplétement par la potasse abandonne, à la température de 25 degrés, des prismes droits rhomboïdaux, terminés par deux sommets dièdres, de bi-iodate de potasse, $2IO^5, KO$. » Millon (3) obtient ce sel en ajoutant à l'iodate neutre une quantité d'acide iodique égale à celle qu'il contient et laissant cristalliser la liqueur; il lui donne la formule $2IO^5, KO, HO$ ».

(1) Reimann, *Gmelin, Handbuch der Chemie*, t. II, p. 48.

(2) Sérullas, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 246.

(3) Millon, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400.

D'après Rammelsberg (¹), « sa composition est

$$2(KO, 2IO^5), 3HO. »$$

D'après MM. Schabus et Marignac (²), « elle est

$$2IO^5, KO, HO;$$

il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques quand il se dépose d'une solution avec excès d'acide, en prismes rhomboïdaux droits quand la solution contient un excès d'iodate neutre. »

La méthode de Millon permet d'obtenir facilement ce sel en beaux cristaux transparents dont l'analyse fournit les nombres :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique.........	85,63	85,63	$2IO^5$
Potasse.............	11,98	12,05	KO
Eau................	2,41	2,32	HO
	100,02	100,00	

sa formule est donc $2IO^5, KO, HO$.

J'ai encore obtenu le même corps en dissolvant à l'ébullition de l'iodate neutre dans l'acide azotique étendu de son volume d'eau et laissant refroidir lentement cette dissolution. Il se dépose des cristaux transparents qui perdent comme les précédents toute leur eau à 200 degrés et qui contiennent :

	Trouvé.	Calculé.	
Acide iodique.........	85,65	85,63	$2IO^5$
Potasse............	11,82	12,05	KO
Eau...............	2,58	2,32	HO
	100,05	100,00	

Leur composition est bien celle du bi-iodate de potasse.

Tri-iodate. — « En faisant réagir les acides sulfurique, azotique, phosphorique, chlorhydrique sur l'iodate neutre

(¹) RAMMELSBERG, *Jahresbericht*, t. X, p. 125.

(²) SCHABUS, *Jahresbericht*, p. 310; 1854. — MARIGNAC, *Jahresbericht*, t. IX, p. 297.

de potasse, Sérullas obtient des cristaux de tri-iodate qu'il prépare surtout avec l'acide sulfurique en excès [1]. Il l'obtient encore en faisant cristalliser l'iodate neutre en présence d'un grand excès d'acide iodique : il se dépose d'abord du bi-iodate, puis des cristaux de tri-iodate, dont la composition est $3IO^5, KO$. » D'après Millon [2], « leur formule est $3IO^5KO, HO$. La perte d'eau qui commence à 170 degrés s'arrête bientôt pour ne recommencer qu'à 240 degrés et s'effectue visiblement par sixièmes, de telle sorte qu'à 240 degrés la formule du sel est $2IO^5, KO, IO^5\frac{1}{3}HO$; ce serait alors une combinaison de l'hydrate $IO^5\frac{1}{3}HO$ avec du bi-iodate. La formule est, d'après M. Marignac,

$$3IO^5, KO, 2HO ;$$

il cristallise, d'après ce chimiste et d'après Rammelsberg, dans le système du prisme oblique dissymétrique [3]. »

Je n'ai obtenu le tri-iodate de potasse qu'en faisant cristalliser l'iodate neutre en présence d'un grand excès d'acide iodique ; la liqueur abandonnée à 70 degrés donne de beaux cristaux transparents qui contiennent :

	Trouvé.			
	I.	II.	Calculé.	
Acide iodique....	88,10	87,97	88,51	$3IO^5$
Potasse.........	8,43	8,69	8,31	KO
Eau...........	3,32	3,49	3,18	2HO.
	99,85	100,15	100,00	

leur formule est donc $3IO^5KO, 2HO$.

L'eau que ces cristaux renferment peut disparaître en entier entre 150 à 200 degrés ; il n'y a donc pas, comme le prétend Millon, d'arrêt entre 170 et 240 degrés pour don-

(1) SÉRULLAS, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 246.
(2) MILLON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400.
(3) MARIGNAC, *Jahresbericht*, p. 312 ; 1854. — RAMMELSBERG, *Krystallographische Chemie*, p. 146.

ner à 240 degrés le sel complexe dont j'ai rapporté plus haut la formule.

Outre l'iodate de potasse, j'ai étudié avec soin les combinaisons de l'acide iodique avec les autres bases métalliques. J'ai décrit ainsi *quarante* sels *tous nouveaux et parfaitement définis*. (*Voir*, pour leurs propriétés, leur composition et leur étude complète, ma *Thèse de Chimie*. Paris, imprimerie Gauthier-Villars; juin 1870.)

TROISIÈME PARTIE.

RECHERCHES THERMIQUES SUR L'IODE ET L'ACIDE IODIQUE.

I. — Chaleur de combustion de l'iode.

En parlant des propriétés chimiques de l'acide iodique, j'ai signalé son action sur le phosphore comme pouvant fournir un moyen de déterminer la quantité de chaleur que l'iode dégage ou absorbe, en se combinant avec l'oxygène pour donner de l'acide iodique anhydre.

Le phosphore rouge en particulier se prête très-bien à cette détermination, les seuls produits de sa réaction sur l'acide iodique étant de l'acide phosphorique et de l'iode, quand l'acide iodique est en excès, quelle que soit d'ailleurs la concentration de la liqueur.

Je me suis servi, dans ces expériences, du calorimètre à mercure de MM. Favre et Silbermann, en opérant de la manière suivante.

J'ai commencé par calculer la quantité p d'acide iodique anhydre, nécessaire pour transformer entièrement en acide phosphorique un poids donné P de phosphore rouge, et j'y ai ajouté un poids p' d'acide iodique tel, qu'en dissolvant $p+p'$ dans une quantité d'eau déterminée, on eût une liqueur d'un degré connu de concentration. En faisant varier p' on obtient des liqueurs renfermant des quantités

variables d'acide iodique, et le phosphore peut être ainsi mis en contact avec des dissolutions plus ou moins étendues. Le phénomène calorifique qui accompagne la réaction doit, toute correction faite, être constant pour un même poids de phosphore employé, et ne dépendre en rien de la concentration de la liqueur, c'est-à-dire de l'acide iodique, qui reste inattaqué.

Une dissolution très-étendue d'acide iodique oxyde le phosphore trop lentement pour permettre des mesures exactes avec le calorimètre, tandis qu'une liqueur concentrée donne une élévation de température très-considérable accompagnée d'un dégagement presque immédiat d'iode et de vapeur d'eau. Les dissolutions qui m'ont paru convenir le mieux aux déterminations calorimétriques contiennent de 5 à 8 pour 100 de leur poids d'acide iodique anhydre.

L'acide iodique anhydre a été préparé en maintenant plusieurs jours, à 200 degrés, de l'acide hydraté réduit en poudre fine; le phosphore rouge, purifié par des lavages répétés à l'eau chaude puis à l'alcool absolu, a été complétement desséché par une exposition prolongée dans le vide.

Ceci posé, pour faire une expérience, on prend, par exemple, 250 milligrammes de phosphore rouge, qui, pour se transformer entièrement en acide phosphorique, exigent $1^{gr},347$ d'acide iodique anhydre; on y ajoute une nouvelle quantité d'acide pesant $1^{gr},653$, en tout 3 grammes, que l'on dissout dans 60 centimètres cubes d'eau, et l'on a une dissolution contenant 5 pour 100 d'acide anhydre.

On place ces 60 centimètres cubes de dissolution dans un des moufles du calorimètre, et l'on étudie la marche de la colonne mercurielle jusqu'à ce qu'elle soit devenue uniforme. Soit m la quantité exprimée en divisions et fractions de division de l'échelle dont la colonne avance ou recule en une minute. On ajoute alors le phosphore dans le moufle et l'on note le moment T de cette addition. On agite le mélange avec une lame de platine soudée à

l'extrémité d'une tige de verre, passant dans un bouchon qui ferme le moufle et formant un agitateur qu'on place, avant l'addition du phosphore, dans un second moufle du calorimètre, pour qu'il ait la température exacte de l'instrument. L'oxydation du phosphore commence, la colonne de mercure se met en marche, et, au bout d'un temps plus ou moins long, mais qui doit être compris entre quinze et vingt-cinq minutes, la réaction est terminée. On observe alors le mouvement du ménisque jusqu'à ce qu'il devienne de nouveau uniforme, égal à m', par exemple, en l'unité de temps, et l'on note l'instant T' où le nombre m' devient constant. Enfin l'on a eu soin de relever les divisions n et n' de la tige devant lesquelles se trouve, aux temps T et T', l'extrémité de la colonne mercurielle. L'intervalle $T' - T$, qui s'écoule entre le moment où la marche devient uniforme avant l'addition du phosphore et l'instant où elle le devient après, ne doit pas dépasser une heure environ dans une bonne expérience. Si l'on admet maintenant que la moyenne $\frac{m + m'}{2}$ représente la marche du mercure pendant tout le cours de l'opération, $\frac{m + m'}{2}(T' - T)$ exprime le nombre de divisions dont la colonne aurait marché si la réaction n'avait pas eu lieu, et

$$(n' - n) - \frac{m + m'}{2}(T' - T) = N$$

le nombre des divisions dont le mercure s'est avancé dans un sens ou dans l'autre par suite de la réaction. La quantité de chaleur qui correspond à ces N divisions observées est

$$Q = Na = \left[(n' - n) - \frac{m + m'}{2}(T' - T)\right] a,$$

a représentant la valeur en calories de 1 division de l'échelle.

Or, 250 milligrammes de phosphore rouge en se trans-

formant en acide phosphorique dissous, dégagent une quantité A de chaleur déterminée par les expériences de M. Favre, et décomposent 1,347 d'acide iodique anhydre, qui, pour se séparer en leurs éléments, absorbent X calories. De plus cet acide iodique, en se dissolvant dans de l'eau contenant l'acide qui reste inattaqué, a absorbé une quantité q de chaleur qu'il restitue en se décomposant, et par suite la chaleur observée Q comprend : la chaleur A dégagée par la formation de l'acide phosphorique dissous, augmentée de celle q que l'acide iodique en dissolution abandonne pour devenir anhydre, et diminuée de celle X que l'acide iodique anhydre absorbe en se décomposant :

$$Q = A + q - X \quad \text{ou} \quad X = Q - A - q.$$

Q résulte de l'observation du calorimètre, A est donné par les expériences de M. Favre : reste à déterminer q.

Pour y arriver, on place dans le moufle du calorimètre 60 centimètres cubes d'eau contenant 1,653 d'acide anhydre, et l'on observe la colonne de mercure. Soient m_1 sa marche uniforme à l'instant T_1 et n_1 la position du ménisque dans la tige; on ajoute alors 1,347 d'acide iodique anhydre, le calorimètre se refroidit par suite de la dissolution de ce nouvel acide, et bientôt, au moment T'_1, la marche m'_1 devient de nouveau constante, tandis que le mercure est en n'_1. La quantité de chaleur q due à la dissolution de 1,347 d'acide iodique anhydre dans 60 centimètres cubes d'eau en contenant déjà 1,653, est représentée par

$$q = \left[(n'_1 - n_1) - \frac{m'_1 + m_1}{2} (T'_1 - T_1) \right] a.$$

On a dès lors tout ce qu'il faut pour déterminer X. Cette quantité X de chaleur dégagée par la formation de 1,347 d'acide iodique anhydre donne immédiatement celle qui correspond à la formation de 1 équivalent d'acide iodique, c'est-à-dire à la combustion de 1 équivalent d'iode, dans 5 d'oxygène.

Pour constater que le phosphore employé a été dissous en entier, il faut rechercher l'acide phosphorique dans la liqueur ; j'ai fait ce dosage de deux manières différentes :

1° La liqueur contenue dans le moufle, filtrée pour en séparer la majeure partie de l'iode, puis portée à l'ébullition pour chasser l'iode dissous, a été neutralisée par l'ammoniaque, puis mélangée avec du nitrate de magnésie ammoniacal; l'iodate de magnésie et celui d'ammoniaque étant solubles tous les deux, le phosphate ammoniaco-magnésien se sépare seul, et son poids donne celui de l'acide phosphorique formé.

2° La liqueur filtrée a été doucement évaporée à sec dans une capsule de porcelaine, et le résidu calciné pour détruire entièrement l'acide iodique non décomposé. J'ai ajouté ensuite un poids déterminé d'oxyde de plomb fondu et pulvérisé, et, après une calcination nouvelle, l'augmentation de poids de l'oxyde de plomb représente l'acide phosphorique fixé.

L'acide phosphorique trouvé par l'un ou l'autre de ces procédés correspond toujours au poids de phosphore employé.

En opérant avec une dissolution contenant 5 pour 100 d'acide anhydre et 0,250 de phosphore, les résultats sont les suivants :

	Q	A	q	X
	cal	cal	cal	cal
1.....	+ 1329,35	+ 1461,50	— 0,68	+ 132,83
2.....	+ 1331,75	+ 1461,50	— 1,37	+ 131,12
3.....	+ 1335,17	+ 1461,50	— 0,70	+ 127,24
4.....	+ 1335,16	+ 1461,50	— 0,90	+ 127,23

X représente la quantité de chaleur dégagée par la formation de 1,347 d'acide iodique anhydre ; q, la quantité absorbée quand 1,347 se dissout dans 60 centimètres cubes d'eau en contenant déjà 1,653 ; A, la chaleur dégagée par l'oxydation de 0,250 de phosphore rouge, nombre déduit

des expériences de M. Favre [1]; et Q, la chaleur observée.

La quatrième expérience a été faite avec une dissolution contenant 6,6 pour 100 d'acide anhydre; q correspond alors à la dissolution de 1,347 d'acide anhydre dans 60 centimètres cubes d'eau en renfermant déjà 2,653.

Ces nombres donnent des valeurs de X exactes, si l'on a tenu compte de toutes les causes d'erreur; or l'acide iodique qui reste inattaqué est dissous avant la réaction dans l'eau pure, et après dans de l'eau renfermant l'acide phosphorique qui provient du phosphore oxydé, c'est-à-dire 572 milligrammes d'acide anhydre pour 60 centimètres cubes d'eau. Il se peut que le phénomène calorifique qui accompagne la dissolution soit différent dans les deux cas, et rende par suite nécessaire une correction nouvelle.

Supposons que l'acide iodique qui reste, absorbe en se dissolvant dans l'eau, q_1 calories, et q_2 en se dissolvant dans la même quantité d'eau renfermant le poids d'acide phosphorique indiqué plus haut; $q_2 - q_1 = q'$ sera positif ou négatif, et l'on devra, au premier cas, le retrancher de la valeur de X, pour l'y ajouter au second. Il est donc nécessaire de déterminer la valeur de q'.

Pour y arriver, on place, dans un des moufles du calorimètre, 60 centimètres cubes d'eau et dans l'autre 60 centimètres cubes d'une solution titrée d'acide phosphorique renfermant 0,572 d'acide anhydre pour 60 centimètres cubes d'eau. On observe la marche de l'instrument, puis, quand elle est uniforme, on ajoute, dans le moufle à eau, la quantité p' d'acide iodique, qui, dans les expériences précédentes, reste inattaqué; on agite, pour faciliter la dissolution et rendre la liqueur bien homogène; on observe de nouveau la loi du refroidissement de l'appareil, et la quan-

---

(1) D'après M. Favre, 1 équivalent de phosphore rouge, pour se transformer en acide phosphorique dissous, dégage 181230 calories. (*Journal de Chimie et de Pharmacie*, 4e série, t. XXIV.)

tité q_1 est représentée par la formule

$$q_1 = \left[(n_1 - n) - \frac{m + m_1}{2} (T_1 - T) \right] a.$$

On recommence l'opération en ajoutant le même poids p' d'acide iodique dans la dissolution d'acide phosphorique, et l'on a de même

$$q_2 = \left[(n'_1 - n') - \frac{m'_1 + m'}{2} (T'_1 - T') \right] a.$$

Ces deux expériences permettent d'en déduire la valeur de q':

$$q' = q_2 - q_1.$$

En prenant $p' = 1,653$, ce qui correspond à la dissolution contenant 5 pour 100 d'acide iodique anhydre, ou $p' = 2,653$, ce qui convient à la solution qui en renferme 6,6 pour 100, on trouve :

p'	q_1	q_2	q'
	cal	cal	cal
1,653	— 10,94	— 2,73	+ 8,21
1,653	— 13,78	— 2,44	+ 11,34
1,653	— 11,29	»	»
1,653	— 13,34	— 2,72	+ 10,62
2,653	— 14,70	— 4,79	+ 9,91

La valeur moyenne de q' est donc, au cas où l'on emploie la dissolution contenant 5 pour 100 d'acide anhydre, $q' = 10^{cal},55$, et, comme la moyenne des valeurs de X précédemment trouvées dans ces circonstances est $X = 130^{cal},40$, on en déduit, pour chaleur dégagée par la formation de 1,347 d'acide iodique anhydre, le nombre $119^{cal},85$.

Avec la dissolution contenant 6,6 pour 100 d'acide anhydre

$$q' = 9^{cal},91, \quad X = 127^{cal},23,$$

ce qui donne, pour chaleur dégagée par la formation de 1,347 d'acide anhydre, le nombre $117^{cal},32$.

La moyenne de ces résultats fournit, pour la chaleur de combustion de l'iode,

Par équivalent............ 13960 calories,
Par gramme.............. 110 calories.

II. — Chaleur de dissolution de l'acide iodique.

L'acide iodique, en se dissolvant dans l'eau, absorbe une quantité de chaleur qui n'est pas la même suivant que l'on dissout de l'acide anhydre ou de l'acide hydraté. Pour comparer la chaleur absorbée dans les deux cas, j'ai opéré sur des liqueurs très-étendues, et assez diluées pour ne donner naissance à aucun phénomène calorifique sensible quand on les étend davantage; il suffit pour cela d'opérer avec des liqueurs contenant 5 pour 100 d'acide anhydre.

Je prends des poids équivalents d'acide anhydre et d'acide hydraté, et je les dissous dans la même quantité d'eau, de manière à avoir des dissolutions au vingtième. Il n'y a plus alors qu'à comparer entre elles les quantités de chaleur absorbées dans les deux cas.

Je place 60 centimètres cubes d'eau dans deux des moufles du calorimètre, l'agitateur dans un troisième, et j'observe la marche du mercure quand elle est uniforme. J'ajoute dans l'un des moufles 3 grammes d'acide anhydre, dont je facilite la dissolution au moyen de l'agitateur; le calorimètre reprend bientôt une marche uniforme, et la quantité de chaleur absorbée par la dissolution peut se représenter par

$$Q_1 = \left[(n'_1 - n_1) - \frac{m'_1 + m_1}{2}(t'_1 - t_1)\right] a.$$

Je recommence la même opération en mettant dans le second moufle $3^{gr},161$ d'acide hydraté; la chaleur absorbée s'obtient par la formule analogue

$$Q_2 = \left[(n'_2 - n_2) - \frac{m'_2 + m_2}{2}(t'_1 - t_2)\right] a;$$

la différence $Q_2 - Q_1 = Q$ exprime la quantité de chaleur nécessaire à la dissolution de l'acide iodique hydraté en sus de celle que l'acide iodique anhydre exige pour se dissoudre dans les mêmes circonstances. On obtient de cette façon, pour Q, Q_1, Q_2, les valeurs qui suivent :

	Q_1	Q_2	Q
	cal	cal	cal
1	— 17,10	— 43,09	— 25,99
2	— 16,41	— 37,28	— 20,87
3	— 17,78	— 40,35	— 22,57

nombres qui donnent, comme valeur moyenne de la chaleur absorbée par la dissolution de l'acide iodique :

	A. anhydre (Q_1).	A. hydraté (Q_2).	Différence (Q).
Chaleur absorbée :	cal	cal	cal
Par équivalent . .	—951,23	—2240,48	—1289,25
Par gramme	—5,69	—12,73	—7,04

Ces résultats représentent le phénomène calorifique qui accompagne la dissolutien de l'acide iodique, en admettant que lors de cette dissolution il n'y a ni contraction ni dilatation. Or la densité moyenne d'une dissolution contenant 5 pour 100 d'acide anhydre est 1,040, la densité réelle de cette dissolution est 1,0415, la différence rentre dans la limite des erreurs d'observation, et par suite les nombres du précédent tableau donnent bien la chaleur absorbée par la dissolution de l'acide iodique.

III. — Chaleur de contraction de l'acide iodique hydraté.

La chaleur absorbée par l'acide iodique hydraté, en se dissolvant dans une certaine quantité d'eau, est, d'après ce qui précède, supérieure à celle que l'acide iodique anhydre absorbe dans les mêmes circonstances; il doit donc y avoir contraction lors de la combinaison de l'acide iodique an-

hydre avec l'eau, et la quantité de chaleur qu'il faudrait donner à l'acide iodique hydraté, pour le dilater jusqu'à ramener son volume à la somme des volumes de ses éléments, constitue la chaleur de contraction que M. Henri Sainte-Claire Deville a représentée par la formule

$$Q = \left(\frac{D}{D'} - 1\right) \frac{c}{K} \text{ [1]},$$

D représentant la densité à zéro de l'acide hydraté, D′ la densité moyenne de la combinaison de 1 équivalent d'acide iodique anhydre avec 1 équivalent d'eau, c la chaleur spécifique de l'acide hydraté, K son coefficient de dilatation. Or j'ai indiqué déjà [2] :

Le coefficient de dilatation, $K = 0,000224$;
La densité de l'acide iodique anhydre à zéro $= 5,037$;
La densité de l'acide hydraté à zéro, $D = 4,869$.

La densité moyenne D′ est donc

$$D' = 4,830 = \frac{5,037 \times 167 + 1 \times 9}{176}.$$

La contraction de l'acide hydraté est, par conséquent,

$$0,00828 = \frac{4,869}{4,830} - 1.$$

Il reste donc à connaître la chaleur spécifique c.

J'ai déterminé ce nombre au moyen du calorimètre à mercure. On place l'instrument dans les conditions pour lesquelles on a déterminé la calorie, puis on observe sa marche uniforme m, à l'instant t, le mercure se trouvant devant la division N. On plonge alors dans un des moufles rempli de mercure une enveloppe de verre mince pesant p, et contenant un poids P d'acide iodique, le tout porté à la

---

(1) *Leçon sur la Dissociation,* professée devant la Société Chimique de Paris, le 18 mars 1864.

(2) *Voir* p. 8, 19 et 20.

température de T degrés. Le mercure avance dans la tige par suite du refroidissement de l'acide, celui-ci acquiert bientôt la température finale θ du calorimètre, et quand la marche m' de ce dernier redevient uniforme, on note le temps t' et la position N' du mercure. En désignant par c la chaleur spécifique de l'acide iodique hydraté, elle est déterminée par l'équation

$$\left[(N' - N) - \frac{m + m'}{2}(t' - t)\right] a = (pC + Pc)(T - \theta),$$

dans laquelle la chaleur spécifique C du verre est le nombre 0,19768 de M. Regnault. J'ai été conduit ainsi aux résultats suivants :

	p	P	$T-\theta$	$pC(T-\theta)$	$Pc(T-\theta)$	c
	gr	gr	o	cal	cal	
1	5,715	24,155	44,5	50,16	176,25	0,164
2	5,715	24,155	39,7	44,58	154,73	0,161

qui donnent, pour valeur moyenne de la chaleur spécifique de l'acide iodique hydraté, le nombre

$$c = 0,1625,$$

et pour le produit de l'équivalent par la chaleur spécifique

$$176 \times 0,1625 = 28,609.$$

La chaleur spécifique étant ainsi déterminée, la chaleur de contraction de l'acide iodique hydraté s'obtient par la formule

$$Q = \left(\frac{D}{D'} - 1\right)\frac{c}{K},$$

qui devient

$$Q = \frac{0,00828 \times 0,1625}{0,000224},$$

ce qui donne

	cal
Par équivalent.	1135,73
Par gramme	6,45

IV. — Chaleur de combinaison de l'acide iodique anhydre avec l'eau.

Nous connaissons maintenant la quantité de chaleur absorbée par l'acide iodique hydraté, en sus de l'acide anhydre lorsqu'il se dissout dans les mêmes conditions que lui, et la chaleur de contraction de l'acide iodique hydraté. Or le premier nombre se compose de la chaleur dégagée par la contraction, et de celle que dégage la combinaison de l'acide anhydre avec l'eau pour donner de l'acide hydraté. Cette dernière quantité de chaleur, dégagée par la combinaison seule de l'eau et de l'acide anhydre, est donc représentée par la différence des deux autres, ce qui donne, pour sa valeur,

Par équivalent	cal 153,5
Par gramme	0,6

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Les déterminations précédentes peuvent se résumer d'une manière très-rapide dans le tableau suivant :

	Par équivalent.	Par gramme.
Chaleur de combustion de l'iode en se transformant en acide iodique anhydre	cal +13960	cal +110
Chaleur de dissolution de l'acide iodique anhydre	−951,2	−5,7
Chaleur de dissolution de l'acide iodique hydraté.....................	−2240,5	−12,7
Chaleur de contraction de l'acide iodique hydraté	+1135,7	+6,45
Chaleur de combinaison de l'acide iodique anhydre avec l'eau..........	+153,5	+0,6

Chaleur spécifique de l'acide iodique hydraté.... 0,1625

Ces nombres constituent les principaux résultats calorifiques qui se rapportent tant à l'iode qu'à l'acide iodique,

et qui peuvent expliquer certaines des propriétés physiques ou chimiques de ce composé. En particulier, la faible quantité de chaleur dégagée par l'iode dans sa combinaison avec 5 équivalents d'oxygène rend bien compte du peu de stabilité de l'acide iodique, de sa facile décomposition dans les circonstances multipliées que j'ai rapportées plus haut; ainsi se trouve justifié, d'une manière suffisante, le rang important que cet acide occupe parmi les oxydants les plus énergiques.

SUR L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR;

PAR M. JULES VIOLLE,
Ancien élève de l'École Normale supérieure,
Agrégé des Sciences physiques.

HISTORIQUE.

Le principe de l'équivalence du travail et de la chaleur est dû à Mayer [1]; Joule de son côté l'a formulé presque à la même époque [2] et l'on peut dire qu'une science nouvelle fut dès lors fondée. L'attention en effet se reporta aussitôt sur le principe énoncé vingt ans auparavant par Sadi Carnot [3]; et bientôt le principe de Carnot, généralisé par Clausius [4], s'adjoignit au principe de Mayer pour constituer les bases de ce que l'on appelle la *théorie mécanique de la chaleur* d'un nom un peu prématuré peut-être, mais que l'on aime, après tout, à conserver pour les promesses qu'il renferme.

Les deux principes fondamentaux posés par Mayer et Sadi Carnot ont en effet singulièrement modifié les idées admises jusqu'alors sur la nature de la chaleur. Les consé-

(1) MAYER, *Die organische Bewegung und der Stoffwechsel;* Heilbronn, 1845.
(2) *Philosophical Transactions*, p. 61; 1850.
(3) CARNOT, *Réflexions sur la puissance motrice du feu;* 1824.
(4) *Poggendorff's Annalen*, t. XCIII, p. 481; 1854.

quences qu'ont su en déduire Helmholtz, Clausius, Joule, Willam Thomson, Macquorn Rankine et Hirn furent à juste titre remarquées du monde savant; quelques-unes même ont déjà amené dans la mécanique industrielle des réformes importantes. Mais le point essentiel de toute application des principes nouveaux est évidemment d'avoir une valeur exacte du coefficient numérique entrant dans le théorème de Mayer, c'est-à-dire de l'équivalent mécanique de la chaleur. Aussi les recherches dirigées de ce côté sont-elles déjà nombreuses, surtout si l'on considère combien est encore rapprochée de nous l'époque où Mayer a, pour la première fois, formulé l'équivalence du travail et de la chaleur.

Ces recherches ont été faites à différents points de vue; il est en effet évident, d'après la généralité même du principe, que par des voies bien diverses on peut également arriver à fixer la valeur numérique de l'équivalent mécanique de la chaleur; et il ressort de cette heureuse possibilité un précieux moyen de contrôler les résultats individuellement obtenus par chaque expérimentateur. Je vais rappeler ces résultats, mais je serai très-bref sur ce sujet que j'ai traité ailleurs en détail (1).

L'exemple le plus saillant peut-être de la transformation du travail en chaleur nous est fourni par le frottement. Dès 1798, le comte de Rumford, frappé de la chaleur énorme qui se dégage dans le forage des canons, avait institué à la fonderie royale de Munich une expérience restée célèbre : en utilisant la seule chaleur produite par le frottement d'une sorte de pilon contre le fond d'un cylindre creux de fer, il avait réussi, au bout de deux heures et demie, à faire bouillir une masse d'eau de plus de 10 litres (2). M. Joule a, le premier, mesuré exactement la cha-

(1) *Œuvres de Verdet*, t. VII et VIII, en collaboration avec Prudhon.
(2) *Philosophical Transactions abridged*, t. XVIII, p. 286.

leur dégagée par le frottement et l'a comparée au travail absorbé (1849) ([1]); ses expériences très-nombreuses et très-soignées ont porté sur l'eau, le mercure et la fonte de fer, et lui ont donné pour l'équivalent mécanique de la chaleur 424,9, comme moyenne d'un grand nombre de résultats bien concordants. La valeur ainsi déterminée coïncide presque avec celle que M. Joule lui-même avait déjà trouvée en 1843 en étudiant le frottement de l'eau dans les tubes étroits ([2]). Plus tard, M. Favre mesura à l'aide de son appareil calorimétrique la chaleur dégagée dans le frottement de l'acier contre lui-même et en déduisit 413 comme valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur ([3]). Vers la même époque, M. Hirn publia aussi le résultat de recherches analogues ([4]) : le frottement des liquides lui avait donné 432 et l'écrasement du plomb, 425. On ne pourrait toutefois méconnaître que toutes les expériences sur le frottement présentent des difficultés presque insurmontables; la mesure du travail est surtout délicate, car tout le travail dépensé n'est pas converti en chaleur : une portion plus ou moins notable se perd sous la forme de force vive sensible (trépidations, vibrations sonores), sans qu'il soit possible de l'évaluer. On ne doit donc pas être surpris des légères différences qu'offrent entre eux les nombres obtenus par cette méthode.

Si dans le frottement on voit un exemple très-net de la transformation du travail en chaleur, la transformation inverse de la chaleur en travail apparaît avec plus d'évidence encore dans les machines thermiques et en particulier dans la machine à vapeur. M. Hirn a réussi à mesurer avec toute l'exactitude possible et la chaleur communiquée à la chaudière d'une machine à vapeur et le travail total

---

([1]) *Philosophical Transactions*, p. 61; 1850.

([2]) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 442; 1843.

([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVI, p. 337; 1858.

([4]) Hirn, *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, p. 1; 1858.

fourni par cette machine [1]. Ces expériences, faites sur les puissantes machines à vapeur d'une filature des environs de Colmar, ne pouvaient évidemment conduire à une valeur exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur (M. Hirn a trouvé 398), mais elles ont eu une importance capitale dans l'établissement et dans la vulgarisation de la théorie actuelle de la chaleur.

La machine à vapeur n'est pas le seul moteur thermique qu'emploie l'industrie. Les machines électro-magnétiques aussi sont des machines thermiques, empruntant leur puissance à la chaleur dégagée par la dissolution du zinc dans chaque élément de la pile et transportée par le courant dans tout le circuit. Les expériences de M. Favre [2] ont prouvé de la manière la plus nette que c'est aux dépens d'une certaine quantité de cette chaleur que la machine magnéto-électrique donne naissance à un travail mécanique; et, en mesurant ce travail ainsi que la déperdition de chaleur correspondante, M. Favre a trouvé une nouvelle valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, 443. Cette valeur ne doit pas différer beaucoup de la valeur exacte. On peut toutefois remarquer que ces mesures sont extrêmement délicates et que, dans l'expérience de M. Favre, l'équivalent cherché ayant pour expression le quotient de 131,4 : 0,296, le diviseur 0,296 étant lui-même la différence de deux quantités de chaleur mesurables à peine à 1 millième près, la différence peut parfaitement être erronée de $0^u,02$; et il suffirait d'admettre cette erreur pour déduire des travaux de M. Favre le nombre 435. Il est même possible d'établir la valeur numérique de l'équivalent par la simple mesure de la chaleur dégagée dans un fil que traverse un courant électrique. En effet, d'après la loi de Joule [3], on sait que

(1) Hirn, *loc. cit.*, p. 20.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, p. 293; 1854.
(3) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XIX, p. 260; 1841.

la chaleur dégagée par un courant est proportionnelle au produit du carré de l'intensité du courant par la résistance du circuit; d'autre part M. Clausius a montré que le coefficient de proportionnalité est précisément l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur ([1]). Si donc on mesure à la fois la chaleur dégagée par un courant et l'intensité du courant ainsi que la résistance du circuit, on pourra facilement en déduire l'équivalent cherché. C'est ce qu'a fait M. de Quintus Icilius ([2]), en mettant surtout à profit les grands travaux de Weber ([3]) sur la mesure absolue des courants; il a ainsi trouvé 392, valeur assez différente de la valeur probable; mais la différence n'excède pas les limites d'incertitude que comportent le grand nombre d'éléments que l'on a dû déterminer et la difficulté de leur détermination.

Au lieu de tirer son origine de réactions chimiques s'accomplissant dans des éléments de pile, cette chaleur des courants électriques peut être elle-même une transformation directe de travail mécanique. C'est ce qui arrive lorsque, en dépensant un certain travail, on force un corps conducteur à se déplacer en présence d'un aimant ou d'un courant. L'échauffement qui se produit dans ces conditions a été mesuré par M. Joule, tout au début de la science nouvelle, sur un tube plein d'eau tournant entre les branches d'un électro-aimant ([4]). Telle est la méthode qui a conduit à la première détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur. Le nombre donné par M. Joule, 460, est même remarquablement approché; mais les diverses valeurs dont ce nombre est la moyenne ne sont pas très-concordantes; elles oscillent entre 322 et 572. Cela tient sans doute à ce que l'évaluation de la chaleur n'était

---

([1]) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXVII, p. 415; 1852.

([2]) *Poggendorff's Annalen*, t. CI, p. 69; 1857.

([3]) Weber, *Electrodynamische Maasbestimmungen* (*Mémoires de la Société royale Saxonne des Sciences*, Leipzig, t. V; 1856).

([4]) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 263, 347 et 435; 1843.

pas faite d'une façon suffisamment exacte : la correction adoptée pour tenir compte du refroidissement est un peu incertaine; en outre, ce qui est plus grave, la température de l'eau du tube était mesurée sur deux thermomètres plongeant aux deux extrémités du tube, et rien ne garantit que la température soit la même dans tous les points du liquide. Il est au contraire infiniment probable que, avec la vitesse constante de rotation, il s'établit un état stationnaire dans lequel la température varie régulièrement du centre aux extrémités. M. Le Roux a repris ces expériences en opérant sur les puissantes machines électro-magnétiques de la Compagnie *l'Alliance* ([1]), et il a trouvé pour l'équivalent mécanique de la chaleur les nombres 442, 462 et 470, dont la moyenne est 458; toutefois, la méthode qu'il a employée pour évaluer la chaleur est encore très-incertaine. Mais déjà Foucault avait donné à l'expérience de M. Joule une forme remarquable, sous laquelle l'échauffement devient manifeste en très-peu de temps; c'est à l'aide de l'appareil de Foucault que j'ai entrepris mes recherches.

Avant de les exposer, je dois encore indiquer des travaux très-importants faits sur le même sujet d'après une méthode complétement différente. Des propriétés générales des gaz on peut en effet déduire la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, au moyen de la formule connue

$$E = \frac{\alpha p_o v_o}{C - c}.$$

M. Regnault a fait connaître exactement la densité, le coefficient de dilatation et la chaleur spécifique sous pression constante pour l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique; enfin, l'incertitude qui a si longtemps existé sur les valeurs de c, vient aussi de disparaître grâce encore à

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 414; 1857.

M. Regnault, qui, par l'étude de la propagation du son dans les gaz, a trouvé pour $m = \frac{C}{c}$ la valeur 1,3945; il en résulte pour l'équivalent mécanique de la chaleur 436,08.

M. Joule a encore cherché à déterminer cet équivalent par les phénomènes thermiques qui accompagnent la détente des gaz (1), et il a obtenu 452,5 et 437,2, dans une première série d'expériences; 450,9; 447,6 et 417,9 dans une seconde. MM. Tresca et Laboulaye se sont également occupés de ce sujet (2), et leurs expériences les ont conduits à fixer à 433 l'équivalent mécanique de la chaleur. Depuis, M. Regnault a repris cette question, mais il n'a pas encore publié les résultats auxquels il est arrivé.

Si à tous ces travaux nous joignons les recherches récentes de M. Edlund sur la mesure des effets calorifiques qui se produisent pendant le changement de volume des métaux (3) et desquelles résulte 431 comme valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, nous aurons la liste à peu près complète des déterminations de cet équivalent.

MÉTHODE EMPLOYÉE.

Je me suis proposé de déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur par la mesure du phénomène thermique qui se manifeste quand on fait agir un aimant sur un corps conducteur en mouvement. La disposition la meilleure pour produire ce phénomène est incontestablement celle que Foucault a adoptée dans une expérience célèbre. Je cite textuellement (4):

« Entre les pôles d'un fort électro-aimant, j'ai partiel-

---

(1) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVI, p. 369; 1845.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVIII, p. 358; 1864.

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVI, p. 539; 1865.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 316; 1855.

lement engagé le solide de révolution appartenant à l'appareil rotatif que j'ai nommé *gyroscope*, et qui m'a précédemment servi pour des expériences d'une tout autre nature. Ce solide est un tore de bronze, relié par un pignon denté à un rouage moteur, et qui, sous l'action de la main armée d'une manivelle, peut ainsi prendre une vitesse de 150 à 200 tours par seconde. Pour rendre plus efficace l'action de l'aimant, 2 pièces de fer doux, surajoutées aux bobines, prolongent les pôles magnétiques et les concentrent au voisinage du corps tournant.

» Quand l'appareil est lancé à toute vitesse, le courant de 6 couples Bunsen, dirigé dans l'électro-aimant, éteint le mouvement en quelques secondes, comme si un frein invisible était appliqué au mobile : c'est l'expérience d'Arago [1], développée par M. Faraday. Mais si alors on pousse à la manivelle pour restituer à l'appareil le mouvement qu'il a perdu, la résistance qu'on éprouve oblige à fournir un certain travail dont l'équivalent reparaît et s'accumule effectivement en chaleur à l'intérieur du corps tournant.

» Au moyen d'un thermomètre qui plonge dans la masse, on suit pas à pas l'élévation progressive de la température. Ayant pris, par exemple, l'appareil à la température ambiante de 16 degrés centigrades, j'ai vu successivement le thermomètre monter à 20, 25, 30 et 34 degrés, mais déjà le phénomène était assez développé pour ne plus réclamer l'emploi des instruments thermométriques. La chaleur produite était devenue sensible à la main.

» Quelques jours après, la pile étant réduite à 2 couples, un disque plat, formé de cuivre rouge, s'est élevé, en deux minutes d'action, à la température de 60 degrés. »

Cette expérience se prête admirablement à une mesure de l'équivalent mécanique de la chaleur. Deux conditions,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIII, p. 213; 1826.

en effet, sont nécessaires et suffisantes pour que la chaleur dégagée dans l'expérience soit l'équivalent exact du travail utile dépensé pour maintenir une rotation uniforme :

1° Il faut que le disque soit, à la fin, revenu au même état qu'au commencement;

2° Il faut que l'échauffement du disque soit le seul effet produit.

Or, ces deux conditions sont satisfaites.

1° Considérons le commencement et la fin de l'expérience. A ces deux époques, le disque est rigoureusement dans les mêmes conditions physiques, excepté quant à sa température et aux effets qui en dépendent. Lors donc que, par l'immersion dans le liquide calorimétrique, ce disque sera ramené à la température initiale ou à une température en différant infiniment peu, il sera identiquement ce qu'il était avant l'opération.

2° Que, pour le moment, on fasse abstraction de l'axe (dont l'influence peut être évaluée à part, comme nous le verrons plus loin), l'appareil se réduit à un disque tournant librement dans l'air, sans aucun frottement contre des corps extérieurs, si ce n'est le frottement contre l'air environnant, frottement insignifiant par suite de la grande mobilité de ce fluide et de la symétrie parfaite du corps en mouvement. Si donc on mesure le travail utile employé à entretenir ce mouvement, il semble tout d'abord certain que l'échauffement du disque est le seul phénomène correspondant à la dépense observée.

Cette proposition paraît, en effet, incontestable, quand on ne considère, comme nous venons de le faire, que les phénomènes qui s'offrent à nos regards : mouvement du disque entretenu à l'aide d'une dépense continuelle de travail, et échauffement graduel de ce même disque pendant toute la durée de la rotation. Mais si l'on examine de plus près les choses, une objection sérieuse se présente bientôt à l'esprit, objection que Joule s'est faite à lui-

même, tout en la formulant d'une façon assez obscure, et par laquelle il s'est efforcé d'expliquer le singulier désaccord de ses expériences sur le sujet qui nous occupe. Nous avons, en effet, négligé jusqu'ici un phénomène intermédiaire : le mouvement ne se transforme en chaleur qu'à l'aide de l'électricité. L'action immédiate de l'électro-aimant sur le disque en mouvement est d'y développer, par induction, des courants électriques; et ce sont ces courants qui échauffent le disque. Mais, s'il est vrai que le travail dépensé pour maintenir le disque en mouvement se retrouve tout entier sous la forme d'électricité, est-il certain que toute cette électricité se transforme en chaleur? Pour que cela soit, il faut que le seul effet produit par ces courants soit l'échauffement du disque, et si ces courants, enfermés dans le disque, ne peuvent causer ici ni phénomènes lumineux, ni phénomènes mécaniques perturbateurs, n'a-t-on pas à craindre qu'ils ne donnent naissance à des phénomènes d'induction, en créant, par influence, des courants électriques dans les deux masses polaires de l'électro-aimant? C'est ce que j'ai cherché à reconnaître directement. On trouvera plus loin le détail des expériences que j'ai instituées à cet effet et qui m'ont prouvé que, dans les conditions où je me suis placé, cette cause d'erreur, si elle existe, est complétement inappréciable. La raison de ce fait me semble au surplus évidente : à chaque expérience, dès que le disque a atteint la vitesse uniforme que l'on maintient ensuite pendant toute la durée de la rotation, les courants électriques développés par induction dans ce disque conservent une intensité constante et gardent dans l'espace une position invariable. On peut donc considérer ces courants, sur la forme et la distribution desquels je ne préjuge rien d'ailleurs, comme absolument fixes aussitôt que l'équilibre est obtenu, et c'est le déplacement de la matière du disque, par rapport à ces courants, qui détermine l'échauffement observé. Mais

si les courants ne changent ni d'intensité, ni de position, il ne doit y avoir aucun effet d'induction produit sur les masses conductrices extérieures, ainsi que l'expérience me l'a montré.

Le principe de la méthode étant ainsi justifié, j'entre maintenant dans le détail des expériences.

DESCRIPTION DES APPAREILS.

Je décrirai d'abord les appareils dont j'ai fait usage, puis j'indiquerai, d'une manière générale, les procédés qui m'ont servi à mesurer : 1° le travail utile nécessaire pour conserver au disque une vitesse déterminée pendant un temps donné; 2° la chaleur alors développée. Enfin, j'exposerai les résultats que j'ai obtenus dans les diverses conditions où je me suis placé.

L'appareil de Foucault que j'ai employé appartient au Cabinet de l'École Normale : il a été construit par Ruhmkorff avec cette perfection qui caractérise tous les appareils sortant des ateliers de cet habile constructeur. L'appareil se compose essentiellement d'un disque métallique de $0^m,078$ de diamètre et $0^m,008$ d'épaisseur, monté sur un axe d'acier et pouvant tourner entre les deux pôles d'un fort électro-aimant. Les extrémités de l'axe s'appuient sur deux pointes d'acier, et le frottement de l'axe sur ces supports est ainsi rendu très-faible, sans que l'appareil perde en rien la solidité qui est indispensable si l'on veut imprimer au disque de grandes vitesses. La rotation du disque s'obtient au moyen d'un système d'engrenages et d'une manivelle à laquelle on pousse à la main : un tour de la manivelle correspond à 152,8 tours de l'axe. Il est donc facile de communiquer au disque des vitesses de rotation considérables.

Il était indispensable, pour les expériences que j'avais en vue, de pouvoir séparer le disque de l'axe après la ro-

tation; il fallait en outre que cette séparation se fît facilement et promptement, le disque étant cependant solidement réuni à l'axe pendant la rotation; il fallait aussi, pour éviter toute perte de chaleur par conductibilité, que le disque fût isolé de l'axe aussi parfaitement que possible. Après plusieurs essais, je me suis arrêté à la disposition suivante qui m'a donné de bons résultats. Sur l'axe d'acier est invariablement fixé un petit anneau de caoutchouc durci. Cet anneau se compose de deux parties de diamètre différent, et il peut pénétrer dans un trou de même forme, percé au centre du disque; trois petites goupilles implantées dans la partie large du trou du disque s'engagent alors dans des cavités correspondantes, creusées dans le caoutchouc durci, et empêchent tout glissement du disque sur l'anneau; enfin, les deux pièces sont encore réunies par un petit verrou qui, toujours poussé par la force centrifuge pendant la rotation, maintient définitivement le disque. Pour séparer le disque de l'axe, il suffit de tirer le petit verrou et de donner un coup sec sur l'axe : le disque tombe alors sur trois fils de soie tendus en triangle équilatéral dans un anneau de laiton; cet anneau lui-même est soutenu par trois autres fils de soie, et constitue ainsi un petit support commode pour recevoir le disque après l'échauffement et le porter dans le calorimètre.

Dans toutes mes expériences, l'électro-aimant était animé par le courant de 12 éléments Bunsen; ce courant traversait en outre un interrupteur, un rhéostat de Wheastone et une spirale plate placée à 60 centimètres de distance environ d'un excellent galvanomètre à réflexion de Weber. Ce galvanomètre, également construit par Ruhmkorff, se compose d'un aimant cylindrique creux très-faible, porté par un paquet de fils de cocon; sur ces fils, à une certaine hauteur au-dessus du barreau, est fixé un miroir dans lequel se réfléchit l'image d'une règle divisée en millimètres, placée dans mes expériences à $1^m,50$ de distance. Une

lunette installée au-dessus de cette règle vise l'image réfléchie; cette lunette est munie d'un réticule, et elle grossit dix ou douze fois : il est donc facile d'estimer, dans la lecture, le $\frac{1}{10}$ de division. La déviation, comptée à partir d'un point de départ un peu variable d'un jour à l'autre, a été constamment maintenue à une valeur de 225 divisions, à $\frac{1}{2}$ division près. On a d'ailleurs eu soin d'alterner les mesures de travail, aussi bien que les mesures de chaleur, de façon à se mettre à l'abri des variations du magnétisme terrestre; mais ces variations sont, comme on le sait, toujours très-faibles, et n'ont pas, en général, paru sensibles avec ce mode d'opération.

EXPÉRIENCES AVEC LE CUIVRE.

Les expériences les plus nombreuses et les plus complètes ont été faites avec un disque de cuivre rouge. Je les décrirai en détail.

I. — *Mesure du travail.*

La mesure du travail nécessaire pour faire tourner le disque soumis à l'action de l'électro-aimant a été obtenue de la manière suivante.

Dans cette première partie des expériences, le disque, au lieu d'être mis en mouvement à la main par l'intermédiaire de la manivelle et du système d'engrenages employés par Foucault, tournait sous l'action d'un poids attaché à un fil de soie fin que l'on avait directement enroulé sur l'axe même du disque. Pour rendre cet axe indépendant du système d'engrenages, il suffisait de le retourner bout pour bout; le pignon, fixé sur l'axe, n'agissait plus dès lors sur la dernière roue de rencontre, et les résistances passives étaient ainsi réduites au très-faible frottement des deux extrémités de l'axe contre les pointes d'acier qui le supportent. Le fil se déroulait sous l'action du poids moteur, et l'on suivait le mouvement au moyen de

repères marqués sur le fil. A l'aide d'un chronomètre pointeur, on notait les époques du passage de ces repères devant le point de croisement des fils du réticule d'une lunette-viseur. On reconnaissait facilement quand le mouvement était devenu uniforme, puisqu'alors le rapport entre la longueur du fil déroulée pendant un certain temps et le temps employé à ce déroulement était constant. La hauteur de chute dont on disposait était d'environ 10 mètres, et l'uniformité du mouvement s'établissant toujours très-vite, on a pu opérer dans des limites assez étendues.

Le tableau suivant indique les temps observés pour le déroulement d'une même longueur de fil comprise entre deux repères dont la distance, mesurée soigneusement, s'est trouvée être de $1^{m},4845$:

Charges...	20^{gr}	50^{gr}	100^{gr}	200^{gr}	500^{gr}
Durées....	$102^{s},50$	$29^{s},00$	$13^{s},25$	$6^{s},25$	$2^{s},47$

Mais les charges inscrites dans la première ligne de ce tableau ne sont pas tout entières utilisées à produire le mouvement du disque. Le mouvement de l'axe consomme, lorsque l'électro-aimant fonctionne, un certain travail qui, la vitesse étant devenue uniforme, peut s'évaluer par l'attribution à cet effet d'une certaine fraction de la charge employée. J'ai donc cherché les charges nécessaires pour produire le mouvement de l'axe seul, le disque étant enlevé et le courant animant toujours l'électro-aimant. Cette condition est indispensable. Lorsque l'électro-aimant ne fonctionne pas, le plus faible poids fait immédiatement tourner l'axe, soit seul, soit portant le disque.

Voici, avec les mêmes vitesses que précédemment, les charges nécessaires pour faire tourner l'axe seul soumis à l'action de l'électro-aimant :

$8^{gr},25$	$8^{gr},65$	$8^{gr},75$	$8^{gr},80$	$11^{gr},00$

On doit donc corriger ainsi le premier tableau, en in-

scrivant les charges qui causent réellement le mouvement du disque :

Charges....	$11^{gr},75$	$41^{gr},35$	$91^{gr},25$	$191^{gr},10$	$489^{gr},00$
Durées.....	$102^{s},50$	$29^{s},00$	$13^{s},25$	$6^{s},25$	$2^{s},47$

La loi qui lie ces deux séries de nombres est très-simple, car le produit de la charge par la durée de la chute est un nombre constant :

1204,37 1199,15 1209,06 1194,37 1207,83

Moyenne........... 1202,96

Cette loi, donnée par l'expérience, conduit à une conséquence importante. Soit P la charge pour laquelle la longueur $1^{m},4845$ met un temps t à se dérouler; on a, d'après ce qui précède,

$$Pt = 1202,96.$$

Mais, d'autre part, si l'on appelle v la vitesse d'un point du fil qui se déroule, laquelle est proportionnelle à la vitesse angulaire de rotation ω, on a

$$vt = 1,4845.$$

De ces deux équations on déduit

$$\frac{P}{v} = \frac{1202,96}{1,4845}.$$

Soit maintenant $\mathfrak{T}$ le travail effectué pendant l'unité de temps par le poids qui tombe; la longueur du fil qui se déroule pendant l'unité de temps sous la charge P est $\frac{1,4845}{t}$.

Par suite

$$\mathfrak{T} = P\,\frac{1,4845}{t}$$
$$= \frac{v \times 1202,96}{t}$$
$$= \frac{v^2 \times 1202,96}{1,4845}.$$

Le travail $\mathfrak{T}$ est donc proportionnel au carré de la vi-

tesse v et par suite proportionnel au carré de la vitesse de rotation.

Ce résultat est une conséquence forcée de la loi de Neumann, d'après laquelle l'intensité des courants induits développés dans un corps conducteur qui se déplace en présence d'un aimant, est proportionnelle à la vitesse du déplacement. Chacun des courants d'induction qui circulent dans le disque tournant doit donc, d'après Neumann, avoir une intensité proportionnelle à la vitesse de rotation du disque; mais, d'après la loi d'Ampère, l'action de l'aimant sur chacun de ces courants est proportionnelle à l'intensité de ce courant. La résultante totale des actions de l'aimant sur tous les courants de forme quelconque circulant dans le disque doit donc être proportionnelle à la vitesse de rotation du disque. La résistance opposée par l'aimant est donc proportionnelle à la vitesse et peut se représenter par $k\omega$, ω étant la vitesse angulaire à un instant quelconque, et, lorsque cette résistance, sans cesse croissante, sera devenue capable d'équilibrer la force motrice, on aura

$$k\omega = P,$$

c'est-à-dire que la vitesse que possède le disque à cet instant et qu'il conservera ensuite indéfiniment, est proportionnelle au poids moteur, ce qui est précisément la loi que l'expérience indique.

Ainsi, pour entretenir le disque dans un état de rotation uniforme, il faut, pendant chaque unité de temps, dépenser une quantité de travail proportionnelle au carré de la vitesse de rotation, et les expériences précédentes déterminent la valeur numérique du coefficient de proportionnalité.

Calculons ce travail pour une vitesse donnée, en employant à ce calcul la valeur moyenne 1202,96 du produit Pt.

Sous la charge utile de $191^{gr},10$, la longueur de fil, $1^{m},4845$ met, d'après cette valeur moyenne, $6^{s},29$ à se dé-

rouler; d'autre part, le nombre de tours de l'axe pendant le déroulement de cette longueur ($1^m,4845$) est $57^t,365$, ce qui, avec la vitesse actuelle, correspond à $547^t,20$ à la minute, et le travail accompli pendant cette minute est

$$0,19110 \times 1,4845 \times \frac{60}{6,29}.$$

Pour 15 minutes, le travail T sera

$$T = 0,19110 \times 1,4845 \times \frac{60}{6,29} \times 15 = 40^{kgm},585.$$

D'après cela, le travail nécessaire pour maintenir pendant quinze minutes une vitesse de rotation de $611^t,2$ à la minute (ce qui correspond à une vitesse de 4 tours de la manivelle dans le même temps) est $50^{kgm},640$.

II. — *Mesure de la chaleur.*

La quantité de chaleur développée dans le disque, pendant chaque expérience, a été déterminée ainsi qu'il suit.

Avant l'expérience, le disque séparé de l'axe était plongé dans un bain d'eau. De ce bain, soigneusement agité, on prenait 150 centimètres cubes que l'on introduisait dans un calorimètre ordinaire de M. Regnault. Puis on retirait le disque du calorimètre, on l'essuyait rapidement, on le fixait sur l'axe et on l'installait sur l'appareil de Foucault. On le faisait alors tourner à la main pendant un temps que mesurait un chronomètre pointeur; on comptait d'ailleurs le nombre de tours de la manivelle pendant ce même temps. Le disque était alors enlevé de l'appareil de Foucault, séparé de l'axe, comme il a été indiqué plus haut, puis porté dans le calorimètre. La température de l'eau du calorimètre que l'on avait pris soin de relever, au moment même d'immerger le disque, était mesurée au moyen d'un excellent thermomètre, construit par M. Baudin et donnant le $\frac{1}{200}$ de degré. Les lectures étaient faites avec un cathétomètre placé à $0^m,5$ de distance, et à l'aide duquel on pouvait sans peine évaluer le $\frac{1}{20}$ de division; la tige du

thermomètre est, en effet, divisée en dixièmes de degré, et l'écartement de deux traits consécutifs est d'un peu plus de 1 millimètre. Chaque lecture de température n'était faite qu'après agitation régulière de l'eau, l'expérience nous ayant montré bien vite l'importance de cette précaution, importance si bien signalée dans les Mémoires de M. Jamin. A partir de l'immersion, on agitait constamment le liquide, et l'on notait la température stationnaire qui s'établissait promptement. On continuait ensuite à suivre le thermomètre pendant cinq minutes, pour déterminer la valeur du refroidissement.

Voici le détail d'une expérience :

Température de l'atmosphère : 22 degrés.

	Heure.	Température du calorimètre.
	h m	o
Avant l'immersion du disque.	6.34	21,450
	6.35	21,450
	6.36	21,445
	6.37	21,445
	6.38	21,445
	6.39	21,440
Après l'immersion du disque.	6.40	22,760
	6.41	22,740
	6.42	22,710
	6.43	22,690
	6.44	22,670
	6.45	22,655

Pendant la première phase de l'expérience, c'est-à-dire de $6^h 34^m$ à $6^h 39^m$, la température de l'eau du calorimètre a été constamment en baissant, quoique le contact avec l'air extérieur plus chaud dût amener un échauffement. Ce refroidissement tient à la perte de chaleur par suite de l'évaporation sensible à cette température de 22 degrés. Si donc nous appelons A le coefficient de refroidissement, et *r* la chaleur perdue par évaporation pendant une minute,

nous avons

$$0,010 = -\text{A}.5.0,555 + \frac{5}{\text{M}} r,$$

M étant la masse en eau du calorimètre, 155^{gr},336.

Le disque, après avoir tourné cinq minutes entre les pôles de l'électro-aimant de Foucault, est plongé dans le calorimètre à 6^{h}39^{m}; la température du liquide calorimétrique s'élève, et à 6^{h}40^{m} cette température, stationnaire depuis quelques secondes déjà, est 22°,760. On suit le thermomètre pendant encore cinq minutes, et les nombres inscrits plus haut conduisent, pour cette deuxième phase de l'expérience, à l'équation

$$0,105 = \text{A}.5.0,707 + \frac{5}{\text{M}+\mu} r,$$

μ étant la masse en eau du disque, 27^{gr},635. De cette équation et de la précédente, on tire

$$\text{A} = 0,0164,$$
$$r = 1,724.$$

Or la chaleur perdue par le calorimètre pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de température, c'est-à-dire sensiblement de 6^{h}39^{m} à 6^{h}40^{m}, est

$$(\text{M}+\mu)\left(\text{A}.0,100 + \frac{r}{\text{M}+\mu}\right),$$

car 0,100 est l'excès moyen pendant ce temps.

Si l'on remplace A et r par les valeurs obtenues plus haut, on trouve, pour le refroidissement total pendant cette minute, 0,0111. Telle est la quantité dont il faut corriger la température stationnaire observée 22°,760 pour tenir compte du refroidissement.

Reste encore à faire une petite correction provenant de ce que la température initiale du disque est 21°,450, tandis que la température initiale de l'eau est 21°,440. Il faut donc retrancher de l'échauffement trouvé l'échauffement dû au faible excès que possédait le disque; cet échauffe-

ment ε peut se calculer facilement par la formule

$$(M + \mu)\varepsilon = 0,01 . \mu,$$

d'où

$$\varepsilon = 0^\circ,0015.$$

La correction totale est donc

$$0^\circ,0111 - 0^\circ,0015 = 0^\circ,0096.$$

La température stationnaire observée $22^\circ,760$ doit donc être évaluée à $22^\circ,770$, ce qui donne, pour l'échauffement du calorimètre,

$$22^\circ,770 - 21^\circ,440 = 1^\circ,330.$$

En opérant ainsi, on a obtenu les échauffements suivants, déterminés chacun par plusieurs expériences bien concordantes.

Nombre de tours de la manivelle en une minute.	Nombre de tours du disque en une minute.	Durée de l'expérience.	Échauffement de l'eau du calorimètre.	Échauffement correspondant du disque.
			o	o
4	611,2	15m	0,440	2,913
		30	0,610	4,038
8	1222,4	7,5	0,880	5,826
		15	1,220	8,077
12	1833,6	5	1,330	8,805
		10	1,845	12,214
		15	2,040	13,505
26	3972,8	4	4,065	26,911
		8	4,600	30,452
31	4736,8	2	3,490	23,104

Les échauffements correspondant aux petites vitesses étant assez faibles, j'ai essayé, pour plus de certitude, de les déterminer par une autre méthode : j'ai substitué à l'eau du calorimètre de l'essence de térébenthine, dont la chaleur spécifique, beaucoup moindre, me permettait d'espérer des variations de température plus considérables. Avec 150 centimètres cubes (c'est-à-dire 130gr,35) d'essence de térébenthine dans le calorimètre, l'immersion du disque,

échauffé par une rotation de quinze minutes, avec la vitesse de 4 tours à la minute, a donné, dans trois expériences, les échauffements

$$1^{\circ},167, \quad 1^{\circ},171, \quad 1^{\circ},166.$$

Or la chaleur spécifique de l'essence de térébenthine, à 20 degrés, est 0,43376; on avait donc dans le calorimètre l'équivalent de $56^{gr},541$ d'eau. Les échauffements précédents, rapportés à 150 grammes d'eau dans le calorimètre, seraient, par conséquent,

$$0^{\circ},439, \quad 0^{\circ},441, \quad 0^{\circ},439,$$

Moyenne $0^{\circ},440$.

ce qui est précisément le nombre trouvé avec l'eau. Cependant, on n'a pas poussé plus loin ces expériences; la viscosité du liquide retarde en effet beaucoup l'établissement de la température stationnaire et amène des erreurs qui sont bien manifestes, même avec de faibles échauffements. Les trois nombres cités plus haut : 1,167, 1,171 et 1,166, ne sont pas, en effet, très-concordants, et l'exactitude de ces nouvelles mesures était sensiblement moindre que celle des expériences que l'on voulait vérifier.

Les échauffements consignés au tableau précédent ne donnent évidemment pas la mesure exacte de la chaleur développée dans le disque pendant chaque expérience. Il est clair, en effet, que le disque se refroidit pendant toute l'expérience par suite de son contact avec l'air qui se renouvelle sans cesse autour de lui. C'est ce qu'indiquent nettement, sur le tableau précédent, les nombres qui se rapportent à une même vitesse de rotation et à des durées différentes de l'expérience. En prolongeant l'expérience pendant un temps double, par exemple, on n'obtient pas un échauffement double. Mais la comparaison de ces nombres permet de déterminer le refroidissement. L'échauffement du disque n'étant jamais très-considérable, comme on le voit par les nombres inscrits dans la dernière colonne

du tableau, on peut admettre la loi de Newton et supposer, par conséquent, qu'à chaque instant le refroidissement est proportionnel à l'excès de la température du disque sur la température ambiante. Mais le coefficient de proportionnalité, qui sera le même pour toutes les expériences d'une même série, c'est-à-dire correspondant à une même vitesse de rotation, change évidemment d'une série à l'autre. L'expérience prouve que ce coefficient est lui-même proportionnel à la vitesse de rotation. Si, en effet, on fait le calcul dans cette double hypothèse, on trouve, pour le coefficient ainsi calculé, un nombre parfaitement constant, ce qui légitime complétement la manière dont on a cherché à évaluer le refroidissement.

Prenons, comme exemple du calcul, les deux expériences relatives à une vitesse de 8 tours de la manivelle. Les données directement fournies par l'expérience sont :

Nombre de tours de la manivelle.	Durée de l'expérience.	Échauffement de l'eau du calorimètre.
8	$7^m,5$	$0^\circ,880$
	$15^m,0$	$1^\circ,220$

La vitesse de rotation du disque, étant proportionnelle au nombre de tours de la manivelle, peut être représentée par 8 ; de plus, la température initiale du disque étant la même que celle du liquide dans lequel on le plonge à la fin de l'expérience, l'échauffement du disque est proportionnel à l'échauffement de l'eau du calorimètre, et peut, par conséquent, être représenté par 0,880, dans la première expérience, et par 1,220, dans la seconde.

Donc, en appelant x l'échauffement qu'on eût observé dans la première expérience, s'il n'y avait pas eu refroidissement, et en remarquant que l'excès moyen, pendant les $7^m,5$ qu'a duré la première expérience, est $\frac{0,880}{2}$, on a pour cette première expérience

$$x = 0,880 + m \times 8 \times 7,5 \times \frac{0,880}{2},$$

m étant ce que nous nommerons le *coefficient de refroidissement.*

La deuxième expérience peut se partager en deux périodes, chacune de $7^{m},5$, pendant lesquelles les excès moyens ont été respectivement $\frac{0,880}{2}$ et $\frac{0,880+1,220}{2}$. On a donc pour l'échauffement $2x$, qu'eût dû fournir cette deuxième expérience,

$$2x = 1,220 + m \times 8 \times 7,5 \times \frac{0,880}{2}$$
$$+ m \times 8 \times 7,5 \times \frac{0,880+1,220}{2};$$

m et x sont donc déterminés par les deux équations

$$x = 0,880 + m \times 8 \times 7,5 \times \frac{0,880}{2},$$

$$2x = 1,220 + m \times 8 \times 7,5 \times \frac{0,880}{2}$$
$$+ m \times 8 \times 7,5 \times \frac{0,880+1,220}{2},$$

qui donnent

$$x = 1,269$$

et

$$m = 0,01475.$$

C'est ainsi qu'a été dressé le tableau suivant :

Nombre de tours de la manivelle en une minute.	Nombre de tours de l'axe en une minute.	Durée de l'expérience.	Échauffement calculé x.	Coefficient de refroidissement m.
4	611,2	$15^{m},0$	$0^{o},635$	0,01475
8	1222,4	7,5	1,269	0,01475
12	1833,6	5,0	1,916	{ 0,01472 0,01477
26	3972,8	4,0	7,185	0,01476
31	4736,8	2,0	5,086	

le dernier nombre de la quatrième colonne étant calculé à l'aide du coefficient moyen 0,01475.

Si l'on rapporte ces échauffements à un même laps de temps, quinze minutes, on a les nombres :

Nombre de tours de la manivelle en une minute n.	Nombre de tours de l'axe en une minute.	Échauffement pour quinze minutes d'expérience θ.	$\frac{n^2}{\theta}$.
4	611,2	0°,635	25,197
8	1222,4	2,538	25,208
12	1833,6	5,748	25,052
26	3972,8	26,944	25,089
31	4736,8	38,145	25,194
		Moyenne................	25,152

En l'on voit que ces échauffements sont proportionnels aux carrés des vitesses de rotation.

Ce résultat est intéressant indépendamment de la recherche qui nous occupe. Il nous montre en effet que la loi de Joule sur l'échauffement des corps conducteurs par l'électricité, loi établie pour des conducteurs linéaires et en repos, est encore vraie lorsque les conducteurs ont une forme quelconque, et même lorsqu'ils sont en mouvement. La loi de Joule veut en effet que l'échauffement soit proportionnel au carré de l'intensité du courant, mais, comme nous l'avons déjà rappelé, l'intensité des courants développés par induction dans un conducteur en mouvement est proportionnelle à la vitesse de déplacement de ce conducteur. L'échauffement doit donc être, dans le cas actuel, proportionnel au carré de la vitesse de rotation du disque. Ainsi se trouve vérifiée la loi de Joule dans des conditions bien différentes de celles où le savant physicien de Manchester s'était placé pour l'établir. Cette généralisation de la loi de Joule me semble particulièrement importante au point de vue de la théorie mécanique de la chaleur, puisque, dans cette théorie, ainsi que je l'ai montré ailleurs, la loi de Joule, *prise dans toute sa généralité*, est la base de tous les raisonnements relatifs aux applications

de la théorie nouvelle à l'électricité (phénomènes d'induction, machines électro-magnétiques, etc.).

Revenant aux mesures qui font plus spécialement l'objet de ces recherches, servons-nous de la valeur moyenne 25,152 du quotient $\frac{n^2}{\theta}$ pour calculer l'échauffement correspondant à 4 tours de la manivelle par minute, puisque nous avons déjà calculé spécialement le travail pour cette valeur particulière de la vitesse.

La valeur de θ, déduite de cette moyenne pour la vitesse considérée, est $0^\circ,636$. Quant à la masse en eau de tout l'appareil, elle se compose des masses suivantes :

			gr	
CALORIMÈTRE.	Eau		150,000	155gr,336
	Laiton (1)	Calorimètre pesant 42gr,500	3,991	
		Support du disque p. 1gr,701	0,159	
		Agitateur pesant 9gr,710 ...	0,912	
	Mercure (2) du thermomètre		0,184	
	Verre (3) du thermomètre		0,090	
Disque en cuivre (4), pesant 291gr,202				27gr,635
				182gr,971

Le nombre d'unités de chaleur développées dans le disque, est donc $0,636 \times 0,182971 = 0^u,116369$.

Si l'on rapproche ce nombre du travail correspondant $50^{kgm},640$, on a pour l'équivalent mécanique de la chaleur

$$\frac{50,640}{0,116369} = 435,2.$$

III. — *Influence insensible des masses polaires de l'électro-aimant.*

C'est encore avec le disque de cuivre qu'ont été faites les expériences par lesquelles on a cherché à reconnaître

(1) Chaleur spécifique du laiton, 0,0939.
(2) » du mercure, 0,0333.
(3) » du verre, 0,1770.
(4) » du cuivre, 0,0949.

si le mouvement du disque développait des courants d'induction dans les masses polaires de l'électro-aimant : je les rapporterai donc ici.

On a fait tourner le disque, soit dans les conditions ordinaires, soit en présence de masses métalliques additionnelles, et l'on a mesuré, pour une même vitesse de rotation, le travail dépensé et la chaleur dégagée dans chaque cas. Les masses métalliques additionnelles que l'on a employées tour à tour étaient : 1° une masse de plomb pesant 900 grammes : dans cette masse était pratiqnée uue échancrure ayant pour profondeur le rayon du disque de cuivre, et recevant, par conséquent, une portion notable du disque, car la hauteur de la masse n'était guère moindre que le rayon du disque ; 2° deux masses de plomb pesant chacune 900 grammes : ces deux masses pouvaient être placées, l'une d'un côté du disque, l'autre de l'autre côté, et cachaient presque complétement la moitié du disque non comprise entre les surfaces de l'électro-aimant ; 3° une masse de cuivre, du poids de 560 grammes : cette masse, en forme de fer à cheval, embrassait aussi étroitement le disque. Un courant d'intensité constante animait l'électro-aimant.

Le déroulement d'une même longueur de fil sous une charge de 50 grammes a demandé les temps suivants :

Rien.	Une masse de plomb.	Deux masses de plomb.	Masse de cuivre.
$121^s,8$	$122^s,2$	$121^s,6$	$121^s,6$

Moyenne....... $121^s,8$

La vitesse n'est donc pas sensiblement altérée par la présence des masses additionnelles ; il en est, par suite, de même du travail.

La même égalité s'observe pour les quantités de chaleur dégagées dans les diverses conditions : voici, en effet, les nombres obtenus avec une vitesse de 12 tours de la manivelle à la minute, cette vitesse étant maintenue pendant cinq ou dix minutes :

	Rien.	Une masse de plomb.	Deux masses de plomb.	Masse de cuivre.
5 minutes	1°,655	1°,655	1°,655	1°,650
»	1,660	1,660	1,660	1,650
»	1,660	1,655	1,660	»
Moyennes.	1,658	1,657	1,658	1,650
10 minutes	2,265	2,265	2,265	»
»	2,265	2,275	2,265	»
Moyennes.	2,265	2,270	2,265	»

L'effet des masses additionnelles est donc insensible, et comme ces masses sont placées de façon à avoir une action tout à fait comparable à celle des masses polaires, on doit conclure que ces masses polaires ne sont elles-mêmes le siége d'aucun phénomène perturbateur.

EXPÉRIENCES AVEC L'ÉTAIN.

On a fait une deuxième série d'expériences en substituant au disque de cuivre un disque d'étain de dimensions à peu près égales; ce disque pesait $229^{gr},688$. Le travail qu'il fallait dépenser pour entretenir une vitesse de rotation uniforme, a été évalué exactement comme avec le cuivre. Dans le tableau suivant on a mis en regard les charges utiles et les temps employés par la longueur $1^{m},4845$ de fil pour se dérouler sous ces diverses charges :

Charges	$11^{gr},30$	$41^{gr},10$	$90^{gr},5$
Durées	$32^{s},0$	$8^{s},8$	$4^{s},0$

Le produit de la charge par la durée de la chute est encore un nombre constant :

361,60 361,68 362,0
Moyenne... 361,76.

Sous la charge utile $90^{gr},5$, la longueur $1^{m},4845$ met, d'après cette moyenne, $3^{s},997$ à se dérouler, ce qui cor-

respond à une vitesse de l'axe de 861 tours à la minute; et le travail utile pendant quinze minutes est

$$0{,}0905 \times 1{,}4845 \times \frac{60}{3{,}997} \times 15 = 30^{\text{kgm}},251.$$

D'après cela, le travail nécessaire pour maintenir pendant quinze minutes une vitesse de rotation de $1833^{\text{t}},6$ à la minute (ce qui correspond à une vitesse de 12 tours de la manivelle dans le même temps) est

$$137^{\text{kgm}},164.$$

L'évaluation de la chaleur dégagée a été faite pour les vitesses de 12 et 27 tours de la manivelle par minute, et a donné :

Nombre de tours de la manivelle en une minute.	Nombre de tours du disque en une minute.	Durée de l'expérience.	Échauffement de l'eau du calorimètre.
12^{t}	$1833^{\text{t}},6$	5^{m}	$0^{\circ},430$
		10	0,595
27	4125,6	3	1,185

Des deux expériences relatives à la vitesse de 12 tours par minute, on déduit immédiatement

$$m = 0{,}01485$$

et

$$x = 0{,}622,$$

m désignant, comme précédemment, le coefficient de refroidissement, et x l'échauffement qu'on eût observé s'il n'y avait pas eu de pertes par l'air.

Admettant la même valeur du coefficient de refroidissement dans l'expérience correspondant à 27 tours par minute, on a pour cette expérience

$$x = 1{,}898.$$

Et si l'on rapporte tous les échauffements au même laps

de temps, quinze minutes, on a :

Nombre de tours de la manivelle en une minute n.	Nombre de tours de l'axe en une minute.	Échauffement pour quinze minutes d'expérience θ.	$\frac{n^2}{\theta}$.
12	1833,6	1,866	77,170
27	4125,6	9,490	76,818
		Moyenne..........	76,989

Les échauffements sont bien proportionnels aux carrés des vitesses de rotation, et le coefficient moyen de proportionnalité nous servira encore à calculer l'échauffement relatif à la vitesse de 12 tours à la minute : on trouve ainsi 1°,8704.

Mais la masse en eau du calorimètre est toujours..............................	155gr,336
D'autre part, la masse en eau du disque est..............................	12gr,915 [1]
Total..................	168gr,251

Le nombre d'unités de chaleur développées dans le disque est donc

$$1,8704 \times 0,168251 = 0,3147.$$

Il en résulte pour l'équivalent mécanique de la chaleur

$$\frac{137,164}{0,3147} = 435,8.$$

EXPÉRIENCES AVEC LE PLOMB.

On a également employé un disque de plomb de même grandeur que les précédents, et l'on a obtenu les résultats suivants :

1° *Mesure du travail.* — Les charges utiles et les temps employés par la longueur de fil 1m,4845 pour se dérouler

(1) Chaleur spécifique de l'étain, 0,05623; poids du disque, 229gr,688.

sous ces charges sont

Charges.........	$90^g,1$	$41^g,2$	$11^g,35$
Durées.........	$3^s,3$	$7^s,2$	$26^s,2$

Le produit de la charge par la durée de la chute est, dans chaque cas,

297,33 296,64 297,37

Moyenne....... 297,11

Sous la charge utile $90^{gr},1$, la longueur $1^m,4845$ met donc à se dérouler, d'après cette moyenne, $3^s,298$, ce qui correspond à une vitesse de l'axe de $1043^t,8$ à la minute, et le travail utile pendant quinze minutes est

$$0,091 \times 1,4845 \times \frac{60}{3,298} \times 15 = 36^{kgm},505.$$

Le travail nécessaire pour maintenir pendant quinze minutes la vitesse de rotation de $1833^t,6$ de l'axe (ou 12 tours de la manivelle) en une minute, est donc

$$112^{kgm},655.$$

2° *Mesure de la chaleur.* — On a mesuré la chaleur produite avec cette vitesse de l'axe pendant cinq et dix minutes, et l'on a trouvé :

Nombre de tours de la manivelle en une minute.	Nombre de tours du disque en une minute.	Durée de l'expérience.	Échauffement de l'eau du calorimètre.
12	$1833^t,6$	5^m	$0^\circ,350$
		10^m	$0^\circ,475$

Il en résulte

$$m = 0,01579$$

et

$$x = 0,5158,$$

m désignant toujours le coefficient de refroidissement, et x l'échauffement que l'on observerait s'il n'y avait pas de refroidissement. On aurait donc, pour quinze minutes, un échauffement égal à 1,5474. La chaleur engendrée dans le

disque pendant quinze minutes est donc $0^u,2575$, la masse totale $M + \mu$ étant $0,155336 + 0,011083$ ([1]).

Ces expériences donnent donc pour l'équivalent cherché

$$\frac{112,655}{0,2575} = 437,4.$$

EXPÉRIENCES AVEC L'ALUMINIUM.

Une dernière série d'expériences a été faite avec l'aluminium. Les propriétés physiques toutes spéciales de ce corps le désignaient naturellement à mes recherches, et j'ai observé, en effet, des élévations de température considérables avec ce métal, qui me semble plus que tout autre propre à montrer dans un cours, par une expérience saillante, l'échauffement énorme que l'on peut obtenir au moyen de l'appareil de Foucault.

Les mesures de travail faites d'après la méthode indiquée plus haut ont donné les résultats consignés dans le tableau suivant, où l'on a rapporté les charges utiles et les temps employés par la longueur de fil $1^m,4845$ pour se dérouler sous ces charges :

Charges........	$11^{gr},8$	$41^{gr},35$	$91^{gr},25$	$190^{gr},90$
Durées.........	$71^s,8$	$20^s,5$	$9^s,3$	$4^s,45$

Le produit de la charge par la durée est un nombre constant

847,24	847,68	848,62	847,70

Moyenne........... 847,81

Nous retrouvons donc cette loi : le travail nécessaire pour entretenir une certaine vitesse pendant un temps donné est proportionnel au carré de cette vitesse.

Sous la charge utile $91^{gr},25$, la longueur de fil $1^m,4845$ met à se dérouler, d'après cette moyenne, $9^s,29$, avec une

---

([1]) Chaleur spécifique du plomb, 0,0314 ; poids du disque, $352^{gr},970$.

vitesse de $370^t,45$ de l'axe en une minute, et le travail utile pendant quinze minutes sera pour cette vitesse de rotation

$$0,09125 \times 1,4845 \times \frac{60}{9,29} \times 15 = 13^{\text{kgm}},0915.$$

Le travail utile pour la vitesse de $1833^t,6$ de l'axe (ou 12 tours de la manivelle) en une minute sera donc

$$13,0915 \times \frac{\overline{1833,6}^2}{\overline{370,45}^2} = 321^{\text{kgm}},46.$$

Les mesures de chaleur ont porté sur les échauffements correspondant aux vitesses de 12 tours et 24 tours à la minute :

Nombre de tours de la manivelle en une minute.	Nombre de tours du disque en une minute.	Durée de l'expérience.	Echauffement de l'eau du calorimètre.
12^t	$1833^t,6$	5^m	$0^\circ,985$
		10	1,370
24	3667,2	2	1,675
		4	2,475

De ces deux séries d'expériences on déduit :

Nombre de tours de la manivelle en une minute.	Nombre de tours de l'axe en une minute	Durée de l'expérience	Échauffement calculé x.	Coefficient de refroidissement m.
12^t	$1833^t,6$	5^m	$1^\circ,416$	0,01460
24	3667,2	2	2,267	0,01473

Et en rapportant tous les échauffements à une même durée de l'expérience, quinze minutes, on a :

Nombre de tours de la manivelle en une minute n.	Nombre de tours de l'axe en une minute	Échauffement pour 15 minutes d'expérience θ.	$\frac{n^2}{\theta}$.
12^t	$1833^t,6$	$4^\circ,248$	33,898
24	3667,2	17,004	33,874
	Moyenne.	. . . .	33,886

L'échauffement relatif à la première série est, d'après cette moyenne, $4°,2495$, et la quantité de chaleur correspondante développée dans le disque est

$$(0,155336 + 0,018604)\ (^1) \times 4,295 = 0,73915.$$

L'équivalent mécanique de la chaleur déduit de ces expériences est donc

$$\frac{321,46}{0,73915} = 434,9.$$

CONCLUSIONS.

Ces diverses expériences conduisent aux valeurs suivantes de l'équivalent mécanique de la chaleur :

Expériences avec le cuivre	....	435,2
»	l'étain............	435,8
»	le plomb..........	437,4
»	l'aluminium.......	434,9

L'accord de ces résultats ne saurait laisser aucun doute sur la nécessité d'adopter pour l'équivalent mécanique de la chaleur un nombre un peu plus élevé que le nombre généralement admis. Toutefois, les résultats inscrits dans le tableau précédent n'ont pas tous la même valeur. Les expériences relatives au cuivre sont les plus nombreuses et les plus étendues, et elles présentent entre elles une grande concordance; nous les préférons donc aux expériences peu nombreuses faites avec l'étain et avec le plomb, expériences qui, d'ailleurs, n'ont été entreprises que dans le dessein de vérifier les premières. La concordance des expériences effectuées avec le cuivre tient sans doute à la parfaite homogénéité de ce métal, tandis qu'il serait bien difficile d'obtenir la même homogénéité dans un disque d'étain ou dans un disque de plomb. Ce dernier, quoique soigneusement

(1) Chaleur spécifique de l'aluminium, 0,2181; poids du disque, 85gr,302.

verni à sa surface comme tous les autres, a en outre éprouvé un refroidissement sensiblement supérieur à celui qu'avaient manifesté les métaux précédemment employés. Le plomb, en effet, se distingue par un pouvoir émissif considérable.

Pour ces raisons, les expériences sur le plomb et même jusqu'à un certain point les expériences sur l'étain ne nous paraissent pas mériter la même confiance que les expériences sur le cuivre. On trouve, au contraire, dans l'aluminium les mêmes garanties que dans le cuivre, et, sous quelques rapports, une supériorité que nous avons signalée plus haut. Je mettrai donc le résultat relatif à l'aluminium sur le même rang que le résultat relatif au cuivre, et je prendrai pour valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur

435.

NOUVELLES ÉTUDES SUR LES PROPRIÉTÉS DES CORPS EXPLOSIBLES;

Par M. F.-A. ABEL.

La rapidité plus ou moins grande avec laquelle une matière explosible change d'état, la nature et les résultats de cette transformation sont autant d'éléments qui peuvent se modifier, si l'on fait varier les circonstances dont le concours assure la production de l'action chimique. La poudre-coton offre un exemple frappant des moyens à l'aide desquels cette diversité d'effets peut être obtenue. Si l'on enflamme à l'air libre, par le contact ou par l'action à petite distance d'une source de chaleur d'au moins 135 degrés centigrades, un flacon de coton-poudre non comprimé, ou même une grande quantité de coton-poudre en laine, la déflagration est rapide, presque instantanée;

un bruit sourd accompagne le changement d'état qui se traduit en une production de gaz et de vapeur, parmi lesquels les oxides d'azote se trouvent en proportion considérable. Emploie-t-on le coton-poudre sous forme de fil non retors, de tissu ou de papier, la rapidité de la combustion à l'air libre s'atténue en raison directe de la capacité et du degré de torsion des fils, et, cela, qu'il s'agisse de matière tissée ou de coton brut. Si, à l'aide de la pression, on transforme le coton en une masse compacte, homogène, solide, la combustion marche plus lentement encore. On peut même la ralentir au point de lui donner toute l'apparence d'un feu qui couve sans jamais flamber ; il suffit, pour cela, d'opérer sur une petite quantité de coton-poudre, réduit a l'état de fil fin ou de masse rendue compacte par la compression, et de le soumettre à l'action d'une source de chaleur dont la température soit à la fois assez puissante pour déterminer le changement d'état de la matière, et assez peu élevée pour ne pas enflammer les produits de la décomposition (hydrogène, oxide de carbone, etc.). C'est une expérience que j'ai faite avec succès en 1864 devant la Société royale, et dont on se rend facilement compte. En se dégageant, les gaz et les vapeurs produits par la décomposition absorbent d'une manière continue et rapide le calorique développé par la combustion, si bien que la chaleur ne parvient pas à s'accumuler en quantité suffisante pour déterminer le phénomène ordinaire de la combustion avec flamme.

Si l'on allume le coton-poudre dans une atmosphère raréfiée, les mêmes causes rendent la décomposition d'autant plus lente et plus incomplète que le vide est plus parfait ; c'est au point que si l'on touche avec un fil incandescent du coton-poudre renfermé dans une atmosphère extrêmement purgée d'air, on obtient une combustion étouffée tant que la pression développée par l'accumulation des gaz n'est pas suffisante pour contre-balancer la

force d'absorption avec laquelle ceux-ci s'approprient la chaleur, sans laquelle la combustion rapide ou l'explosion ne saurait se produire.

Si l'on retarde, au contraire, le dégagement des gaz dus à la combustion, en enflammant du coton-poudre préalablement renfermé, soit dans une enveloppe ou sac de papier, soit dans un récipient imparfaitement clos, la déperdition de chaleur n'a point lieu tant que les gaz n'ont point développé une pression suffisante pour se frayer un passage au travers de l'enveloppe ou par l'ouverture du vase; de leur réclusion plus ou moins longue naît une explosion plus ou moins violente, et le résultat final est une décomposition plus ou moins parfaite du coton-poudre. Ainsi, jusqu'à une certaine limite, l'explosion déterminée par l'approche d'une flamme ou d'un corps en ignition est d'autant plus vive que la résistance initiale au dégagement du gaz est plus considérable, ou, si l'on veut, que la résistance de l'enveloppe du coton-poudre donne lieu, au moment de l'explosion, à une pression plus élevée. De là ces anomalies apparentes : si l'on emploie le coton-poudre dans les bouches à feu, l'explosion peut être trop soudaine et les effets trop violents; appliqué aux projectiles creux, il se comporte toujours comme l'agent destructeur le plus formidable; à l'air libre, au contraire, ou dans une enveloppe peu résistante, il semble jusqu'ici le plus inoffensif des composés détonants.

D'autres corps et même d'autres mélanges explosibles subissent, comme le coton-poudre, l'influence des circonstances qui président à leur décomposition, mais les différences sont en général moins sensibles. Pour la poudre à canon, par exemple, la rapidité de l'explosion varie avec la densité, la grosseur des grains, les facilités offertes à l'échappement des gaz, et, par suite, l'intensité de la chaleur développée par l'explosion. Le fulminate de mercure enflammé en petite quantité à l'air libre, et sur une feuille

de métal assez mince, n'y produit point de détérioration; l'explosion même est relativement faible. Mais, si l'on renferme le fulminate dans une enveloppe métallique de même épaisseur, quand bien même la quantité serait beaucoup plus petite encore, l'enveloppe est brisée en morceaux par la déflagration, et l'explosion prend le caractère d'une détonation violente.

Si l'on opère à l'air libre sur ces matières explosibles, en conservant les mêmes conditions expérimentales, mais en faisant varier d'une manière insignifiante, à première vue, le mode d'action de la source de chaleur, cette simple modification suffit pour communiquer à l'explosion des caractères singulièrement différents. Il suffit, par exemple, pour changer complétement la nature de l'explosion produite par une charge de poudre à canon placée dans une enveloppe non fermée, de faire varier le point d'application de la chaleur. On en jugera par l'expérience suivante.

Une enveloppe cylindrique, formée d'une feuille de fer-blanc de 2 $\frac{1}{2}$ pouces de diamètre et de 6 pouces de long, ouverte à l'une de ses extrémités seulement, fut entourée jusqu'à son ouverture d'un matelas de terre glaise, préalablement durcie et fortement comprimée contre les parois. On remplit le cylindre d'environ 1 $\frac{1}{2}$ livre de poudre fine, et l'on mit le feu un peu au-dessous de la surface supérieure, à l'aide d'une petite fusée électrique introduite dans la charge. La poudre fit entendre, au moment de la combustion, un bruit strident semblable, sauf la durée, à celui qui accompagne le départ d'une fusée de guerre, bruit évidemment déterminé par l'inflammation rapide, mais successive, des diverses couches de poudre. Le récipient se fendit le long de la soudure, mais ne fut point projeté hors de son logement. Une petite quantité de terre fut soulevée et retomba dans le trou. L'expérience fut ensuite répétée avec la même charge placée dans des conditions identiques, seulement on mit le feu cette fois en plaçant la fusée élec-

trique *au fond* du récipient. On obtint une explosion sonore; la terre fut projetée en abondance; le fond du cylindre resta et fut retrouvé dans l'excavation produite, mais il fut impossible de retrouver la paroi cylindrique, qui avait été indubitablement lancée à une grande distance. Dans cette expérience, le gros de la charge avait évidemment agi, au moment de la naissance du feu, comme le fait un bourrage dans un trou de mine; il avait offert à l'échappement des gaz une résistance capable de développer momentanément assez de pression pour déterminer la combustion parfaite et l'explosion de la portion de la poudre enflammée au début. Le même phénomène s'était ensuite reproduit de proche en proche dans toute la masse.

Le fulminate de mercure fournit des exemples plus frappants encore de l'influence que peut exercer sur le caractère de l'explosion la position de la source de chaleur par rapport à la masse de matière à enflammer. On en jugera par le récit et la discussion d'une série d'expériences que j'ai faites au sujet de l'inflammation du coton-poudre, et qui m'ont amené à comparer les effets obtenus successivement par l'explosion *en vases clos* de petites quantités de fulminates de mercure et par la combustion, *à l'air libre*, de masses relativement considérables de la même matière. Je me servais, pour déterminer l'inflammation, de petites fusées électriques et le résultat était pour moi plein de surprises. Dans certains cas, une petite quantité (0^{gr},65) de fulminate de mercure produisit une explosion beaucoup plus forte que celle que j'avais obtenue l'instant d'auparavant avec une quantité double enflammée, en apparence au moins, de la même manière. Dans d'autres cas, opérant sur des quantités identiques que j'enflammais successivement, j'obtenais soit un bruit sourd, semblable à celui qu'eût produit l'inflammation à l'air libre d'une quantité minime, soit une détonation se rapprochant de celle qu'eût fait entendre la même charge faisant explo-

sion en vase clos. Croyant que ces différences remarquables dans les effets pourraient être attribuées à des inégalités dans l'intensité de la force explosive des petites fusées électriques, je pris en leur lieu et place un fil de platine comme moyen d'ignition. La même diversité se manifesta dans les résultats. Je commençai par l'attribuer à des différences d'étendue dans les surfaces de fulminate soumises au même moment à l'action de la chaleur, mais je fus promptement amené à rechercher la cause de ces variations dans la *situation* même de la source de chaleur. En plaçant sur une feuille de cuivre mince 1^{gr},32 ou même 2 grammes de fulminate, et en l'enflammant avec un fil de platine rougi que l'on met en contact avec la surface supérieure ou avec les bords de la masse fulminante, l'explosion se résume en un bruit sourd; elle n'est accompagnée d'aucun résultat appréciable. En enflammant, au contraire, 1 gramme (15 grains) de fulminate par les mêmes moyens, mais en plaçant le fil de platine à la partie *inférieure*, l'explosion est accompagnée d'un bruit aigu, et sa vivacité suffit pour déchirer profondément la feuille de cuivre en détériorant le support. C'est ainsi que, en faisant varier le point d'application de la source de chaleur, on peut à volonté faire détoner, ou faiblement, ou avec violence, des quantités identiques de fulminate de mercure.

Il est un petit nombre de corps qui jouissent de la propriété de se transformer en gaz ou en vapeur sous l'action de causes extérieures, infiniment moins puissantes que celles dont il vient d'être question. Pour déterminer l'explosion de ces matières fulminantes, il suffit de produire une faible élévation de température, ou même de provoquer, par une action mécanique ou chimique, une légère commotion pertubatrice dans l'état moléculaire, en sorte que, à première vue, ces corps semblent difficilement comporter comme les précédents une variation de phénomènes correspondants à la variation des causes. Citons pour

exemple le chlorure d'azote, l'iodure d'azote et le fulminate d'argent. Il suffit, pour provoquer l'explosion de ces corps, soit de l'action directe d'une source de chaleur peu élevée, soit d'une légère élévation de température déterminée ou par le frottement, ou par le pression, ou par une action chimique circonscrite à une très-petite partie de la masse ; l'explosion d'une simple molécule développe une commotion désagrégeante qui dépasse de beaucoup la limite voulue pour troubler l'équilibre moléculaire tout entier, en sorte que la décomposition est totale et presque instantanée. La propension que ces corps ont à s'altérer sous l'influence de la moindre cause pertubatrice est caractérisée de la manière la plus saillante par la façon dont se comporte l'iodure d'azote dans une chambre même spacieuse. Si l'on ébranle l'air au moyen d'une faible explosion, si l'on ferme avec violence une porte, la commotion suffit pour faire détoner la substance. Mais, même si l'on emploie ces corps sous des conditions qui offrent une résistance aux gaz produits par leur explosion, au moment même de leur naissance, la violence de leur détonation s'accroît dans des proportions considérables, attendu que le développement de la force explosive est restreint au moment où la rupture de l'enveloppe est accomplie par les gaz emprisonnés. C'est ainsi qu'une petite quantité de fulminate d'argent, renfermée dans une boîte métallique à parois épaisses, donne lieu à une détonation beaucoup plus forte que celle produite par l'explosion de la même dose, enflammée de la même manière, soit dans une enveloppe de clinquant, soit à l'air libre. En opérant sur l'iodure d'azote, on augmente notablement la violence de l'explosion, en renfermant la matière dans une sorte d'obus en plâtre de Paris ; l'expérience est plus caractéristique encore en renfermant l'iodure dans une feuille de métal. Le chlorure d'azote, au contraire, offre cette particularité de ne détoner que faiblement tant qu'il n'est pas à l'abri du contact de l'air et si ce corps passe universelle-

n ent pour le plus redoutable des agents détonants connus, il semble que cette réputation soit due à la manière dont les expériences ont été constamment faites, c'est-à-dire à la manipulation sous l'eau. Placez trois ou quatre gouttes de chlorure d'azote (environ 0gr,14) sur un verre de montre, recouvrez les d'une couche d'eau très-mince et vous obtenez, par le contact d'un peu de térébenthine, une explosion si violente que le verre est pour ainsi dire réduit en poussière. Répétez la même expérience en opérant sur la même quantité, mais en laissant la surface supérieure au contact de l'air libre, presque jamais le verre n'est brisé. Voici des expériences qui ont été faites avec succès : on verse 2 grammes de chlorure d'azote dans un verre de montre, on recouvre le liquide d'une couche d'eau très-mince et on fait reposer le tout sur un petit cylindre solide de papier mâché placé sur un pavé. Le contact d'un peu de térébenthine détermine une explosion violente; le verre est pulvérisé, le cylindre complètement brisé, les débris projetés dans toutes les directions. Si l'on opére ensuite sur 4 grammes de chlorure d'azote placés dans les mêmes conditions, mais sans addition d'eau, l'explosion obtenue est relativement faible, le verre se brise, il est vrai, mais le cylindre ne supporte aucune atteinte; il reste immobile à sa place primitive. La même expérience enfin, répétée en recouvrant les 4 grammes de chlorure d'une mince couche d'eau, amène la destruction compléte du cylindre qui servait de support. Que conclure de ces effets, sinon que, dans le cas où la décomposition du chlorure d'azote est instantanée, la résistance offerte par l'eau développe l'intensité de la force explosive, et remplit vis à vis du chlorure le même office que la feuille métallique vis-à-vis du fulminate d'argent, ou l'épaisse enveloppe de fer vis à vis de la poudre-coton et de la poudre ordinaire?

Le corps obtenu en traitant la glycérine par l'acide azotique, corps qui est connu sous le nom de nitroglycérine

ou glonoïne, et qui présente sous le rapport des propriétés détonantes quelque analogie avec le chlorure d'azote, ne semble être susceptible que de deux variétés distinctes dans son mode de changement d'état. Si l'on soumet à l'influence d'une source de chaleur suffisamment intense une portion de la masse liquide, on obtient à l'air libre une inflammation et une combustion graduelles, que n'accompagne aucune explosion. Il arrive même, lorsque l'on met la nitroglycérine à l'abri du contact de l'air, que l'on rencontre une véritable difficulté pour faire naître et développer avec certitude la force explosive à l'aide d'une source de chaleur ordinaire. Mais si l'on soumet la matière à un choc brusque, comme celui d'un marteau vigoureusement frappé sur une surface dure, on obtient une explosion accompagnée d'une détonation violente, la nitroglycérine se comportant dans ce cas absolument comme la poudre-coton. Il est à remarquer, toutefois, que la seule portion du liquide qui détone, est celle qui correspond exactement aux deux surfaces momentanément rapprochées par le choc. L'action du marteau sur l'enclume isole si bien une portion de la masse que la décomposition instantanée de cette portion ne peut se propager, ou faire détoner dans les mêmes conditions les parties voisines exposées au contact de l'air. Le même phénomène se reproduit, du reste, pour tout composé ou mélange explosible soumis à un choc violent, et la communication de l'explosion aux parties environnantes est d'autant plus difficile que la substance est plus susceptible d'une décomposition explosive instantanée.

Les difficultés pratiques et les incertitudes qu'ont rencontrées les premières expériences tentées pour développer, soit par l'action directe de la flamme, soit par l'approche d'un corps d'une haute température, la force explosive de la nitroglycérine, ont semblé dés le début rendre irrévocablement impossible toute application usuelle des propriétés fulminantes de ce corps. On eût beau renfermer

le liquide dans des enveloppes résistantes, telles que projectiles creux ou fourneaux de mine fortement bourrés, les résultats n'offrirent rien de concluant, jusqu'au jour où M. Alfred Nobel, dans ses recherches persévérantes sur ce nouvel agent explosif, arriva par hasard à découvrir une méthode qui permet de développer la force explosive presque avec certitude. M. Nobel pensa d'abord que la poudre à canon pourrait servir avantageusement de véhicule à la nitroglycérine. Il humecta des grains de poudre avec ce liquide et il remarqua que le pouvoir destructeur de la poudre se trouvait ainsi notablement accru, lorsque l'explosion avait lieu en vase clos et sous l'action des moyens ordinaires. Les efforts subséquents de M. Nobel pour employer la nitroglycérine *seule* reposèrent sur une donnée fixe; il fut évident pour lui, que s'il parvenait à porter une partie de la masse liquide à la température voulue pour déterminer une décomposition partielle, mais violente, l'explosion initiale se communiquerait forcément à une quantité quelconque de la même matière et entraînerait une explosion générale.

Je n'ai jamais réussi à faire détoner la nitroglycérine en la mettant simplement en contact avec un corps enflammé ou incandescent ; mais les expériences suivantes indiquent de quelle manière une source de chaleur peut déterminer l'explosion de cet agent chimique.

On plongea d'abord dans la nitroglycérine, contenue dans un vase de verre, un morcean de fil de platine très-fin, rattaché aux extrémités de deux fils de cuivre isolés qui communiquaient eux-mêmes avec les deux pôles d'une pile de Bunsen composée de cinq forts éléments. On introduisit après cela dans le circuit un second fil de platine semblable à celui qui était plongé dans le liquide. On compléta enfin le circuit par l'insertion d'un long fil de platine rattaché par une de ses extrémttés à l'un des fils conducteurs et par l'autre à la pile. On réduisit ensuite progressivement

la longeur de ce dernier fil, ce qui atténuait la résistance au passage du courant jusqu'au point où le fil non-immergé commença à fondre. La nitroglycérine ne prit pas feu, ne détona point et le fil immergé résista à la fusion parceque la chaleur développée fut aussitôt absorbée que produite, grâce à la masse du liquide ambiant. Cette première expérience faite, on remplaça le fil immergé par un fil de beaucoup plus gros diamètre ; on supprima le fil non immergé, mais l'on conserva, comme moyen de réduire graduellement la résistance au passage du courant, un long fil de platine de même grosseur que le fil immergé. Lorsque ce dernier ne mesura plus que 5 pouces de longueur, une vive incandescence se manifesta et se maintint pendant une minute environ, sans que le fil immergé rougit, et sans que le liquide présentât aucun signe de décomposition. On enleva ensuite le long fil de platine, ce qui eut pour résultat de concentrer sur le fil immergé toute la puissance calorifique de la pile. Après une minute environ, le liquide commença à prendre une teinte brunâtre rappelant celle d'une dissolution ferrugineuse chargée de vapeurs nitreuses ; la couleur devint plus foncée d'instant en instant, sans que cependant l'on aperçût aucune vapeur rougeâtre à la partie supérieure du vase, jusqu'à ce qu'enfin, au bout de quatre-vingt-dix secondes environ, la nitroglycérine fit explosion avec une forte détonation.

On tenta ensuite diverses expériences pour déterminer, à l'aide de l'étincelle électrique, l'explosion de la nitroglycérine. On plongea d'abord dans le liquide les extrémités libres de deux fils isolés et, après les avoir rapprochés, on essaya de faire passer des décharges en employant la bouteille de Leyde. La force isolante du liquide empêche le passage de l'étincelle. Les fils furent ensuite disposés de manière à effleurer seulement la surface du liquide; de fortes étincelles passèrent, mais elles ne produisirent aucun effet. On employa enfin une bobine de Ruhmkorff renforcée d'une

bouteille de Leyde et, entre les deux pôles qui effleuraient la surface de la nitroglycérine, on fit passer sans interruption une série d'étincelles qui agitaient légèrement le liquide. Cette fois, après quelques secondes, la surface commença à noircir ; au bout de trente secondes l'explosion se produisit.

Ces expériences prouvent jusqu'à l'évidence, que la nitroglycérine ne peut faire explosion sous l'influence de l'électricité, ou sous l'action directe de toute autre source de chaleur, à moins que l'action ne soit assez puissante ou assez prolongée pour déterminer la décomposition d'une portion du liquide. L'effet partiel obtenu, le travail de décomposition se poursuit rapidement par le fait de l'accumulation de la chaleur (surtout si l'on prolonge l'action d'une source extérieure), jusqu'au moment où la décomposition est assez avancée pour que l'explosion se produise [1].

---

[1] En étudiant récemment l'action de la chaleur sur la nitroglycérine, je me suis aperçu qu'une petite quantité (une ou deux gouttes) pouvait atteindre, sans faire explosion, la température de 193 degrés C., à la condition de ne développer que lentement et progressivement l'action de la chaleur. Le liquide se décompose peu à peu, au point de perdre toute puissance explosive. J'ai pu même, sans rencontrer l'explosion, entretenir pendant quatre jours une quantité plus considérable enfermée dans un tube scellé, à la température de 100 degrés. Le liquide avait pris, pendant l'opération, une couleur brune qui disparut par degrés, et complétement, après le refroidissement. On ouvrit le tube au bout de quelques jours et l'on constata qu'il n'y avait pas la moindre pression de gaz, et que le liquide ne présentait aucune trace d'acidité. Dans cette expérience, la décomposition, dont le résultat est probablement le dégagement d'une certaine quantité d'oxyde d'azote, et qui a pour origine la permanance de la température de 100 degrés, aurait marché d'un pas rapide comme dans les expériences faites avec l'électricité, si l'on avait poussé l'action de la chaleur jusqu'au point où son accumulation dans la masse liquide en nécessite l'explosion.

La différence que l'on observe dans la manière de se comporter de la nitroglycérine et du coton-poudre sous l'action d'une source de chaleur (différence étudiée, abstraction faite des degrés de chaleur auxquels l'explosion se produit) provient évidemment, en grande partie, de ce que la constitution *chimique* des deux substances n'est point la même. Le contact d'un corps en ignition avec la nitroglycérine a pour effet, eu égard à l'état liquide de cet agent chimique, de répartir dans toute la masse la chaleur

M. Nobel a décrit différents procédés, à l'aide desquels on obtient ce qu'il appelle l'explosion « initiale » d'une por-

---

empruntée à la source. La distribution s'opère assez rapidement pour rendre difficile l'inflammation du liquide qui est par lui-même médiocrement volatil. C'est à tel point que l'on peut, sans obtenir au début d'autre effet que l'inflammation, toucher le liquide avec un corps fortement chauffé, tel qu'un fil ou une baguette de fer rougi, ou même un morceau de bois enflammé. Il ne se produit, au premier moment, qu'une combustion sans explosion, parce que, dans la masse liquide, tout aussi bien que dans les couches immédiatement en contact avec la surface enflammée, l'élévation de température est trop lente pour provoquer la décomposition soudaine et l'explosion concomitante. Si l'on développe, au contraire, la tendance du liquide à la désagrégation moléculaire, en produisant la décomposition lente de tout ou partie de la masse, il en résulte un trouble de l'équilibre chimique, qui prédispose la nitroglycérine à subir l'influence de toute action extérieure, telle que l'application directe de la chaleur, par exemple. Dans cet état, on obtient la décomposition subite et l'explosion violente, même en employant une puissance calorifique qui, dans les conditions ordinaires, serait complétement insuffisante pour produire de semblables effets.

Si l'on opère sur le coton-poudre, corps solide et peu conducteur, avec la précaution de se servir, pour enflammer une partie de la masse, d'une source de chaleur juste suffisante, on n'a point à redouter, comme pour la nitroglycérine, un abaissement de température dû à l'absorption du calorique par la masse ambiante. Les molécules voisines de la source de chaleur prennent feu presque instantanément et, si le coton est à l'état de floches non tassées, en laine ou en fil non retors, la masse entière flambe avec tant de rapidité qu'il se produit comme une sorte d'explosion d'autant plus importante que la chaleur développée par la combustion initiale a cheminé plus promptement dans l'intérieur de la masse. Si l'on opère, au contraire, sur de la poudre-coton comprimée et faisant une masse compacte, cas dans lequel le rapprochement des molécules rappelle la situation relative des molécules liquides de la nitroglycérine, la combustion marche graduellement de la périphérie au centre.

Lorsque l'on soumet la poudre-coton à l'action d'une source de chaleur insuffisante pour causer son inflammation, la chaleur s'accumule progressivement dans les parties les plus voisines de la source et se propage avec une lenteur relative au travers de la masse. On obtient alors un double résultat; d'abord la chaleur commence par s'accumuler au point de déterminer dans toute la masse une décomposition chimique qui est d'autant plus complète que la distance à la source de chaleur est moindre; la preuve en est que, si l'on n'interrompait pas l'action calorifique, les parties les plus directement échauffées atteindraient rapidement le degré où la combustion est inévitable. Mais l'effet produit ne se borne pas, dans ce cas, à

tion d'une charge de nitroglycérine. Les deux moyens qui réussissent le plus sûrement sont l'inflammation d'une petite

---

une inflammation pure et simple, marchant avec plus ou moins de rapidité; l'explosion ne tarde pas à suivre comme dans le cas de la nitroglycérine, et sa violence est d'autant plus grande qu'il y a eu plus d'accumulation de chaleur et que l'équilibre chimique a été plus profondément troublé.

En étudiant les effets de la chaleur sur la poudre-coton, j'ai obtenu de nombreuses confirmations de la théorie que je viens d'indiquer. Si l'on enferme, par exemple, dans un flacon à large col des flocons de poudre-coton ayant déjà subi un commencement de décomposition sous l'influence prolongée d'une température notablement inférieure au point d'inflammation, la violence de l'explosion dépasse de beaucoup celle qui correspond à l'explosion de la même matière renfermée dans un flacon semblable sous l'action momentanée d'un corps fortement chauffé. Il semble résulter d'observations thermométriques qui furent faites pendant une série d'expériences de ce genre (*Philosophical Transactions*, t. CLVII, p. 223-226), que la violence de l'explosion doit être en partie attribuée, pour le cas présent, à une accumulation rapide de chaleur dans la masse explosible au moment où la décomposition a atteint le degré voulu. Il n'est pas douteux du reste que, dans la période qui avait immédiatement précédé l'explosion, la poudre-coton ne se trouvât dans un état de tension chimique très-prononcé qui la prédisposait à changer d'état, au moindre effort, d'une manière complète et instantanée. Ce phénomène rappelle la facilité avec laquelle se produit la désagrégation moléculaire des larmes bataviques (larmes de Rupert); la transition entre la décomposition graduelle et la décomposition brusque s'accomplit dès que l'accumulation de chaleur a causé dans la masse un trouble moléculaire suffisant.

Les conclusions précédentes eurent pour base, à l'origine, des résultats dûs au hasard; mais elles ne tardèrent pas à rencontrer une éclatante confirmation dans une série d'expériences dont nous allons parler.

Dans une éprouvette en verre remplie de poudre-coton à peu près jusqu'au quart de sa capacité, on enflamme la matière explosible avec un fil de platine rougi par l'électricité. Une explosion faible, un jet de flamme considérable, une portion du coton-poudre projetée hors de l'éprouvette sans prendre feu; tels furent les résultats de l'expérience.

On répéta l'expérience après avoir préalablement plongé l'éprouvette dans un bain-marie chauffé à 100 degrés, et l'y avoir laissé séjourner quelques minutes, précaution qui garantissait à l'avance que le matière explosible aurait cette température au moment de l'inflammation. L'explosion fut incontestablement plus vive que la précédente sans être cependant très-violente. L'éprouvette ne fut point brisée.

Dans une feuille de platine très-mince on découpa une bande rectangulaire d'environ 4 pouces de long sur 2 pouces de large, et l'on rattacha

quantité de poudre renfermée dans une enveloppe, et l'explosion d'une forte capsule fulminante. Dans l'un et l'autre cas, la matière destinée à produire l'explosion doit être, ou plongée dans le liquide, ou placée immédiatement audessus de la surface. Ces deux procédés, qui reposent sur l'emploi d'un agent chimique explosible lui-même, ne semblent pas pour M. Nobel différer de plusieurs autres moyens qui consistent, sans exception, à soumettre certaines parties de la nitroglycérine à la simple influence d'une haute température. Aussi, tout en rendant compte, dans la description de différentes méthodes, des difficultés

---

les petits côtés à deux fils de cuivre communiquant avec les pôles d'une pile. On prit le soin d'introduire dans le circuit une résistance suffisante pour que la température de la feuille métallique ne pût en aucun cas dépasser une limite de 90 à 100 degrés, et l'on rapprocha ensuite ses bords, de manière à former une sorte de tube ouvert à ses extrémités et entrouvert sur toute sa longueur. On introduisit dans ce tube la même quantité de poudre-coton que dans l'expérience précédente; la matière explosible se trouvant ainsi presque complétement entourée de la feuille de platine, on introduisit le tout dans une éprouvette sembable à celles dont on avait fait précédemment usage, et l'on fit passer le courant. L'odeur caractéristique de la poudre-coton en décomposition se fit sentir au bout de quelques minutes à l'ouverture de l'éprouvette. Bientôt, de légères vapeurs nitreuses se dégagèrent, et, seize minutes environ après les premières manifestations de chaleur, la matière détona violemment avec une faible flamme. Le tube fût brisé en mille pièces.

En 1866, une explosion de poudre-coton se produisit à Woolwich. On soumettait depuis dix mois à une température élevée 140 livres de poudre-coton, et l'on savait que quelques balles, imparfaitement purifiées à dessein, étaient déjà parvenues à un degré assez avancé de décomposition (*Philosophical Transactions*, t. CLVII, p. 243 et suiv.), lorsque la détonation eut lieu. Ce serait une erreur d'attribuer exclusivement la violence de cette détonation à ce que la matière était, au moment de l'explosion, renfermée dans une enveloppe solide et maintenue à la température de 50 degrés C. environ. On doit admettre, indépendamment de cette cause, que, à l'instant où la décomposition de quelques portions de coton-poudre se trouva assez avancée pour qu'une explosion partielle pût se produire, presque toute la masse était déjà en voie de transformation chimique, remplissant ainsi les conditions voulues pour rendre possible le changement subit de l'état moléculaire. Cette circonstance a dû puissamment contribuer à la violence et à l'instantanéité de l'explosion.

qu'il a rencontrées pour faire naître l'explosion sous la simple action d'un corps fortement chauffé ou même enflammé, M. Nobel n'attribue cependant l'effet produit dans les deux premiers cas qu'à la chaleur développée par l'explosion de la poudre ou par celle de la capsule.

Il est cependant manifeste que, d'une part on peut, à l'air libre, obtenir l'explosion violente de la nitroglycérine et de toutes les préparations de cette substance (en particulier la dynamite), par le moyen de la détonation d'une petite charge de poudre ou d'autre substance explosible; tandis que si l'on emploie seulement, d'après les indications de M. Nobel, une flamme ou un corps chaud, on ne parvient à déterminer l'explosion que dans des conditions particulières. Ne doit-on pas voir une différence marquée dans le mode d'action des deux espèces d'agents d'inflammation, et ne semble-t-il pas naturel de supposer que la chaleur développée par le changement d'état chimique de la poudre ou du fulminate, n'est pas la seule cause agissante dans l'explosion du liquide?

Tel a été le sujet de recherches et d'expériences qui ont montré, de manière à dissiper tous les doutes, que, dans le cas où le liquide fait explosion sous l'action d'une petite détonation, l'explosion générale est due, dans une certaine mesure, à *l'effet mécanique* de la détonation même. Il est établi aujourd'hui que cette cause, négligée jusqu'alors, peut à elle seule déterminer l'explosion de la nitroglycérine, indépendamment de toute action directe due à la chaleur que développe la combustion de la poudre ou du fulminate.

Voici comment je fus conduit à étudier cette question. Mon préparateur, M. E. O. Brown, observa récemment, en s'occupant de la poudre-coton, un fait intéressant et d'une grande importance. Jusqu'à ce jour, on avait admis sans discusion que le coton-poudre ne pouvait faire explosion qu'à la condition d'être renfermé dans une enveloppe

d'une certaine solidité. M. Brown, frappé de l'analogie que présentent la poudre-coton et la nitroglycérine quant à leur nature, aux moyens de les produire et à leurs propriétés comme corps explosifs, supposa que la poudre-coton pouvait elle aussi faire explosion avec violence et à l'air libre, à la condition de provoquer l'inflammation par une détonation. C'est ce que l'expérience confirma. Si l'on expose à l'air libre une certaine quantité de coton-poudre comprimé, et si on l'enflamme simplement par l'approche d'un corps enflammé ou à une haute température, on n'observe qu'une combustion graduelle de la matière. Mais, si l'on met le feu au moyen d'une petite charge de poudre détonante enflammée, à proximité ou au contact, il se produit une explosion violente, accompagnée d'effets destructeurs égaux à ceux de la nitroglycérine. Ces effets sont incomparablement supérieurs à ceux du coton-poudre, quand on lui fait faire explosion dans les conditions considérées jusqu'ici comme étant les plus favorables au développement complet de sa force explosive. Bien plus, il arrive que, en opérant sur une petite quantité de coton-poudre comprimé, l'explosion produite par les moyens indiqués plus haut est suffisante pour déterminer à son tour l'explosion de morceaux séparés de la même matière détonante. Un intervalle de $0^p,5$ à 1 pouce laissé entre la matière et l'amorce, ou entre les différents morceaux, n'empêche pas les explosions successives d'avoir la même violence et les détonations multiples de paraître simultanées. Place-t-on sur le sol une rangée de 4 ou 5 pieds de long, formée de petits blocs de coton-poudre comprimé, il suffit pour déterminer l'explosion générale d'enflammer au contact du dernier morceau une petite fusée détonante. On dirait une seule explosion répartissant sa violence d'une manière uniforme sur tout son parcours.

Les premières expériences, tentées pour déterminer les conditions qui seules peuvent développer avec certitude la

force brisante de la poudre-coton, ou, en d'autres termes, qui assurent l'explosion de la matière lorsqu'elle n'est renfermée dans aucune enveloppe, conduisent aux observations suivantes :

I. Si l'on prend du coton-poudre sous la forme de laine ou de fil de carret, et que l'on introduise au milieu de la masse une petite charge de fulminate de mercure renfermée dans une enveloppe, on ne remarque pas, au moment de l'explosion du fulminate, la même puissance d'action que l'ont eût observée, si le coton-poudre avait été réduit à l'état de masse compacte, dure, homogène, sous la forme enfin où on l'obtient à l'aide de la presse hydraulique. Le coton léger et non tassé est simplement dispersé dans toutes les directions; quelques parties prennent feu accidentellement, mais on remarque que la quantité ainsi dévorée par la combustion est d'autant moindre que la détonation produite par le fulminate est plus violente.

II. Si l'on place au contact immédiat de coton-poudre en laine, ou en fil de carret, une petite masse de coton-poudre comprimée, et que l'on allume cette dernière à l'aide du fulminate de mercure, l'explosion ainsi produite ne se communique pas; le coton non comprimé ne subit qu'une inflammation partielle, et est dispersé dans diverses directions. Les choses se passent exactement comme dans l'expérience précédente.

III. Si la détonation de la charge de fulminate que l'on place au contact du coton-poudre comprimé n'est ni assez violente, ni assez brusque pour déterminer l'explosion, la masse solide est simplement broyée par le choc et les fragments sont dispersés avec force. Si l'importance de la détonation dépasse sensiblement la limite à laquelle se produit la désagrégation de la masse, il n'y a point d'inflammation. Si, au contraire, la détonation est relativement faible, quelques portions de coton-poudre comprimé s'enflamment au moment de la dispersion des fragments.

IV. Les substances explosibles, qui détonent avec moins de vivacité que le fulminate de mercure et qui sont par suite moins susceptibles d'une action instantanée, ne sauraient déterminer l'explosion violente de la poudre-coton à l'état de liberté, quand bien même on emploierait la matière détonante en quantités relativement considérables. C'est ainsi que la composition ordinaire des capsules, mélange de fulminate de mercure et de chlorate de potasse, ne peut donner de bons résultats qu'à la condition d'employer beaucoup plus de matière fulminante qu'il n'en faudrait en opérant avec le fulminate de mercure à l'état de pureté. Beaucoup d'autres mélanges détonants, dont l'explosion est moins vive et moins rapide encore, ont été essayés sans succès, même en les employant en quantités considérables. Citons parmi ces agents chimiques, à l'aide desquels on cherche vainement à faire détoner le coton-poudre à l'air libre, les préparations fulminantes que l'on obtient en mélangeant le plus parfaitement possible, avec le chlorate de potasse, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium, le sulfure d'antimoine ou le ferrocyanure de plomb, et le picrate de potasse.

V. La quantité de fulminate de mercure dont on est obligé de charger l'amorce pour produire, à l'air libre, la détonation du coton-poudre dépend aussi de la solidité de l'enveloppe; car de la résistance de celle-ci résulte une accumulation de force qui augmente d'autant la vivacité de la détonation. Ainsi il faut de 1 à 2 grammes (de 20 à 30 grains) si le fulminate est renfermé dans une enveloppe de bois ou de papier enroulé, tandis qu'il suffit de $0^{gr},32$ (5 grains) si l'enveloppe est en papier métallique mince.

VI. Il est presque superflu de dire que la distance à laquelle on doit placer l'amorce détonante qui détermine l'explosion de la poudre-coton dépend aussi de la puissance de la détonation que l'amorce renferme en elle-même. Ainsi, en opérant sur $0^{gr},35$ (5 grains) de fulminate de

mercure renfermés dans une enveloppe métallique, il faut placer cette amorce au contact immédiat du coton-poudre pour obtenir, à l'air libre, l'explosion de la matière. Tandis que $1^{gr},33$ (20 grains), employés de la même manière, produisent un résultat identique, même en plaçant l'amorce à la distance de $0^{p},5$ de la surface du coton-poudre.

Ces faits semblent indiquer que c'est l'action mécanique produite par la détonation de l'amorce qui est la cause réelle de l'explosion à l'air libre du coton-poudre ou de la nitroglycérine; au moins démontrent-ils, d'une manière péremptoire, que l'explosion n'est pas uniquement due à l'action directe de la chaleur développée par le fulminate. En effet, si cette dernière cause suffisait à elle seule, les mélanges détonants tels que la composition des capsules et autres, dont la combustion dégage beaucoup plus de chaleur que celle du fulminate de mercure à l'état de pureté, ne manqueraient pas de produire l'explosion à l'air libre avec plus de facilité que ce dernier; ces mélanges devraient même agir d'autant plus facilement que les quantités employées seraient plus considérables; nous venons de voir qu'il n'en est rien. De plus, le coton-poudre devrait faire explosion bien plus volontiers à l'état floconneux ou en masses peu serrées que sous la forme compacte dont il est revêtu par une forte pression, car le premier état est plus favorable que le second à la perméabilité de la chaleur et à la rapidité de son action; cependant, là encore, nous observons le contraire. Enfin, puisque la nitroglycérine a pu, à l'aide de certaines précautions, supporter, sans faire explosion, la chaleur de 193 degrés C. (380 degrés F.), tandis que le coton-poudre s'enflamme à la température de 150 degrés, la chaleur effective de l'amorce détonante, indispensable pour provoquer l'explosion, devrait donc être notablement plus élevée pour la nitroglycérine que pour le coton-poudre. L'expérience démontre précisément le contraire; il suffit, pour produire l'explosion de la ni-

troglycérine à l'air libre, d'une dose beaucoup plus faible de fulminate de mercure (un cinquième environ) que celle que requiert le coton-poudre. Bien plus, une certaine quantité de mélange *à capsule*, renfermée dans une enveloppe, suffit pour faire détoner la nitroglycérine, tandis que la même quantité de *fulminate pur* est tout à fait incapable de faire détoner le coton-poudre.

Les faits qui précèdent ne laissaient guère de doute sur la question. Comment ne pas voir, après des preuves si convaincantes, que l'action directe de la chaleur développée par l'amorce n'entre pour rien dans la violence des effets détonants de la nitroglycérine et du coton-poudre ? Toutefois, on chercha une confirmation dans des expériences nouvelles; on essaya d'obtenir la détonation de l'un ou l'autre des deux agents chimiques sans rien changer aux moyens d'inflammation, mais en mettant les matières explosibles à l'abri du contact des gaz échauffés et de la flamme qui résultent forcément de la combustion du fulminate destiné à produire la détonation initiale.

Plusieurs disques de coton-poudre comprimé, d'un demi-pouce de diamètre, furent saturés de nitroglycérine et placés dans un cylindre en bois creux fermé à l'une de ses extrémités, et fixés au fond d'un auget plein d'eau. Les espaces vides compris entre les disques se trouvèrent ainsi occupés par l'eau qui recouvrait la charge d'un *pied* environ. On prit ensuite une fusée détonante (étoupille) chargée de 2 grammes de fulminate; on la rendit imperméable à l'aide d'un enduit de gutta-percha et de poix mélangées, et on la lesta avec un corps pesant, de manière à la placer au fond de l'auget, à 2 pouces du cylindre. La détonation du fulminate ne détermina pas l'explosion. On répéta ensuite l'expérience en réduisant à 1 pouce la distance de l'amorce à la charge; l'inflammation de la fusée fit détoner les disques; l'eau fut projetée à une grande hauteur, l'auget fut brisé en petits morceaux, et au-dessous de son support

se creusa une excavation dans le sol. Plusieurs fois renouvelée, cette expérience donna constamment les mêmes résultats. On renferma ensuite un cylindre de coton-poudre comprimé, d'environ 1 pouce de diamètre et de 2 pouces de long, préalablement saturé de nitroglycérine, dans une enveloppe de papier enduite d'une couche épaisse de vernis à la gutta-percha. La charge ainsi imperméabilisée, on la lesta et on la plaça, comme dans le cas précédent, au fond d'un auget; puis l'on adapta, à la distance d'un quart de pouce de ses extrémités, un écran formé d'une feuille de cuivre mince, de 4 pouces carrés. De l'autre côté de l'écran, et à la distance d'un pouce, on plaça une fusée électrique rendue également imperméable et chargée de $2^{gr},6$ de fulminate de mercure. L'auget fut alors rempli d'une quantité d'eau suffisante pour que le cylindre, l'écran et la fusée se trouvassent entièrement séparés les uns des autres par le liquide. Une première tentative d'inflammation dans ces conditions fut marquée par un insuccès; la fusée détona seule. Mais il suffit de rapprocher la fusée à $\frac{3}{4}$ de pouce de l'écran pour obtenir l'explosion du coton-poudre avec les mêmes résultats que dans la première expérience.

On opéra ensuite d'une manière tout à fait analogue sur un cylindre de coton-poudre pur, recouvert d'un enduit de gutta-percha, mais cette fois on prit ses dispositions pour que la fusée et la charge touchassent chacune les faces de l'écran; le coton-poudre ne fit pas explosion. On obtint un résultat négatif de même nature en opérant successivement à l'air libre d'abord, puis sous l'eau avec des fusées recouvertes d'un enduit imperméable que l'on plaçait au contact de poudre-coton enveloppée d'un papier imperméabilisé. Ces insuccès furent instructifs; ils indiquèrent que, suivant toute probabilité, l'enveloppe flexible mais épaisse qui recouvre la charge sert, concurremment avec le matelas d'air qui l'entoure, à protéger le coton-poudre, matière explosible relativement peu sensible, en diminuant ou

même en détruisant l'action de la cause perturbatrice quelle qu'elle soit, choc, commotion, etc. La nitroglycérine, au contraire, matière explosible beaucoup plus impressionnable, n'est pas suffisamment protégée (cela ressort des expériences précédentes) par une enveloppe qui suffit à protéger le coton-poudre.

On immergea dans l'eau un cylindre de coton-poudre renfermé dans une enveloppe étanche formée d'une feuille mince de métal, et l'on fit détoner sous l'eau, à la distance d'un quart de pouce du cylindre, une fusée chargée de fulminate de mercure. On obtint une violente explosion. Cette fois, la puissance explosive de la fusée n'avait point été paralysée par l'enveloppe métallique.

On plaça au fond d'un auget rempli d'eau un gobelet de verre contenant de la nitroglycérine, et l'on chercha en vain à la faire détoner à l'aide d'une fusée fulminante placée à 2 pouces de la paroi du verre. On obtint au contraire l'explosion en réduisant à 1 pouce l'épaisseur du matelas d'eau interposé.

On remplit à peu près jusqu'à moitié la cavité intérieure d'un obus en fonte de 12 pouces de longueur, $4^p,45$ de diamètre intérieur et $0^p,75$ d'épaisseur de métal, avec de petits grains de poudre-coton imprégnés de nitroglycérine. On acheva de remplir le projectile avec de l'eau et l'on introduisit, au travvers du bouchon qui fermait l'orifice, une fusée de fulminate de mercure préalablement rendue imperméable; l'eau se trouvait ainsi baigner les grains de poudre-coton et la fusée. Au moment où l'on mit le feu à la fusée, le projectile, qui avait été placé dans une chambre d'éclatement, fit explosion avec une forte détonation; ses fragments, remarquables par leur faible grosseur, allèrent en très-grand nombre se loger dans les parois de la chambre.

On prit un projectile semblable, et, après l'avoir chargé à moitié avec la même matière explosible que le précédent, on remplit tous les interstices et la cavité intérieure avec

du plâtre de Paris très-fin. On enfouit une fusée de fulminate de mercure dans la masse de plâtre qui garnissait la partie supérieure du projectile, et l'on mit le feu. Le résultat fut exactement le même que dans l'expérience précédente.

Les expériences que nous venons d'indiquer, rapprochées des faits rapportés plus haut, et qui caractérisent si nettement la manière de se comporter de la poudre-coton, permettent d'affirmer en toute sécurité la théorie suivante : L'explosion violente du coton-poudre et de la nitroglycérine, sous l'influence d'une fusée détonante, doit être attribuée, tantôt à l'effet mécanique de la détonation, c'est-à-dire au trouble moléculaire jeté dans les parties les plus rapprochées du siége du choc ou de la commotion, tantôt à la perturbation de l'équilibre chimique qui résulte, soit de l'instantanéité des commotions d'un certain genre, soit des vibrations causées par la détonation.

La facilité et la certitude avec lesquelles on peut faire détoner, sous le choc du marteau ou sous l'action de la chute d'un corps pesant la poudre ordinaire, la poudre-coton et d'autres substances explosibles dépendent du concours de certaines circonstances. Elles augmentent avec le poids du corps qui tombe et la hauteur de sa chute, avec la force dont il est animé au bas de sa course et sa vitesse acquise, avec sa masse et la résistance plus ou moins grande de l'enclume qui l'arrêtent dans sa course. Elles dépendent aussi de l'état moléculaire de la matière explosible et de son degré plus ou moins grand d'impressionnabilité. Ainsi l'on est bien plus certain de faire détoner de la poudre ordinaire en frappant un coup sec avec un petit marteau sur une surface de fer qu'en frappant sans effort un coup avec un marteau puissant, ou en le laissant tomber librement. Si l'on place de la poudre-coton sur un support de bois ou de plomb, il est fort difficile de l'enflammer en frappant des coups nombreux et très-rapprochés. La force se trans-

met par l'entremise de la matière explosible; elle se perd dans le corps qui sert d'enclume et qui cède à l'impression du choc. Si l'on prend, au contraire, pour enclume un métal dont la dépression ne soit que momentanée, un morceau de fer par exemple, la détonation se produit sans difficulté. Toutefois, si la quantité de matière explosible est assez considérable pour former une couche épaisse entre l'enclume et le marteau, la force du choc semble neutralisée par le tassement moléculaire d'une substance éminemment compressible, si bien que l'explosion est difficile à obtenir. Il peut même arriver, si la matière est à l'état de floches ou de masse poreuse (coton en laine ou en poudre), que les molécules ayant à parcourir, pour se rapprocher, un chemin considérable, on soit obligé, pour obtenir l'explosion, de donner un second et même un troisième coup de marteau.

Toutes ces circonstances concourent à nous faire croire sans hésitation que la détonation ou l'explosion de certaines matières sous l'action d'un choc est due à un développement de chaleur qui suffit à établir un changement assez notable dans l'état chimique du corps. Peu importe d'ailleurs la cause, que ce soit une force extérieure déterminant une compression de la masse, ou bien le frottement des molécules les unes contre les autres, frottement dû au mouvement qui leur est momentanément communiqué. On comprend que, dans l'un comme dans l'autre cas, il puisse s'accumuler, presque instantanément et dans une portion limitée du corps explosible, assez de chaleur pour modifier instantanément l'état chimique [1].

---

[1] Parmi les exemples d'explosion produits sous l'action du frottement intermoléculaire, nous citerons l'expérience suivante. On plaça, entre deux surfaces métalliques polies, un disque très-poreux formé d'un mélange de chlorate de potasse et de phosphore amorphe complétement débarrassé de phosphore ordinaire; puis on soumit le mélange ainsi préparé à une pression rapidement croissante. L'explosion se produisit presque immédiate-

Nous avons dit plus haut que, en opérant sur certaines matières explosibles telles que le coton-poudre et la nitro-glycérine, on remarque que l'inflammation des parties qui détonent entre l'enclume et le marteau ne se communique pas aux parties environnantes. Nous avons ajouté que cette particularité semblait devoir être attribuée à deux causes : la nature instantanée de l'explosion et l'isolement relatif des parties frappées, au moment du choc. Il arrive dans ce cas que l'effet mécanique de l'explosion se perd dans les masses de métal entre lesquelles elle se produit, et que les gaz dégagés dispersent les parties voisines de la partie brûlée en les chassant de dessous les surfaces métalliques. Il est également facile de faire détoner sous un choc très-violent la poudre à canon et d'autres matières explosibles, en empêchant l'inflammation de se propager au delà des parties frappées; mais si l'on emploie une force moins instantanée et moins violente, la détonation, tout en pouvant encore se produire, est sensiblement plus faible; un grand jet de flamme l'accompagne, et l'inflammation se communique aux parties que le marteau n'a point touchées.

Lorsqu'une matière solide ou liquide se transforme en vapeur ou en gaz à une haute température, un mouvement de translation moléculaire rapide et violent est la conséquence du changement d'état. Ce mouvement ne saurait manquer de faire naître une force capable d'agir sur un corps résistant placé à proximité de la même manière qu'un

---

ment, et par conséquent bien avant le moment où la force dépensée aurait été suffisante pour transformer la matière poreuse en une masse compacte. On prit ensuite un disque semblable au premier, et, après l'avoir placé de même entre les deux surfaces polies, on le soumit avec précaution à une pression lentement et progressivement croissante. La matière put être ainsi transformée en une masse compacte, sans faire explosion. Dans cet état, on la soumit, ainsi qu'on l'avait fait dans le premier cas, à une pression rapidement croissante; l'explosion se produisit encore, mais il fallut dépenser une force de compression beaucoup plus considérable que dans le premier cas.

corps solide animé d'une grande vitesse agit sur un obstacle qui s'oppose à son passage. En d'autres termes, une détonation exerce sur un corps résistant, quel qu'il soit; une action mécanique tout à fait analogue à celle que produit un coup violent, la chute d'un marteau ou le choc d'un projectile lancé par une bouche à feu. Aussi, de même que la force due au choc brusque d'un marteau se transforme en chaleur sous le double effet de la résistance qu'opposent au mouvement du marteau les molécules du corps percuté et du frottement intermoléculaire, de même il y a transformation en chaleur de la force ou de la commotion que fait naître le mouvement moléculaire dû à la transformation en gaz ou en vapeur d'un corps solide ou liquide. Le développement de la chaleur dans l'obstacle sera d'autant plus considérable que ses molécules offriront plus de résistance et que leur ébranlement sera plus soudain et plus violent. Il semble donc, quand on obtient sans difficulté à l'air libre l'explosion du coton-poudre ou de la nitroglycérine sous l'action d'une détonation produite à proximité, que l'on doive attribuer ce résultat à la chaleur développée tout à coup dans quelques portions de la masse par la secousse mécanique qui provient de la détonation même. Mais, en même temps, ce résultat paraît être subordonné à la nature de la détonation qui peut être violente ou soudaine, ou les deux à la fois, à la résistance plus ou moins grande que la matière explosible oppose à l'action mécanique, et enfin à son degré d'impressionnabilité sous l'influence d'une commotion extérieure.

Les faits suivants paraissent justifier ces appréciations :

1. Un agent chimique moins soudain et moins violent dans ses effets que le fulminate de mercure ne saurait déterminer l'explosion du coton-poudre à l'air libre. Ainsi des mélanges détonants, tels que la composition des capsules (*voir* page 115), le mélange du chlorate et du picrate de potasse, et d'autres composés qui, sous le rapport de la puis-

sance explosive, semblent marcher de pair avec le fulminate de mercure, ne parviennent pas à produire l'explosion du coton-poudre à l'air libre. C'est en vain qu'on les renferme dans une enveloppe; c'est en vain qne l'on opère sur des quantités décuples de celle qui serait nécessaire en employant le fulminate de mercure; tous les efforts échouent.

2. D'un autre côté, la nitroglycérine qui, sous l'action d'un choc, détone bien plus facilement que le coton-poudre, peut faire explosion sous l'action d'une matière détonante moins violente que le fulminate. On obtient un succès complet en opérant avec la composition des capsules, et il suffit d'en employer la *moitié* environ de ce qu'il faudrait au minimum de *fulminate pur* pour obtenir l'explosion du coton-poudre dans les mêmes conditions.

3. Si l'on augmente la vivacité détonante du fulminate de mercure en l'enfermant dans une enveloppe très-résistante, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut (page 115) il suffit, pour produire la détonation du coton-poudre, d'employer une quantité bien moindre que si le fulminate était à l'air libre ou entouré d'une enveloppe qui n'offrirait qu'une faible résistance initiale.

4. Lorsque le coton-poudre est soumis à une action détonante, les conditions de son état moléculaire exercent une influence matérielle sur le résultat obtenu. Il faut, pour faciliter l'explosion, que la matière soit sous forme de masse compacte et très-dense, de manière à offrir une grande résistance au déplacement moléculaire (*voir* page 109).

On peut citer cependant certains faits constatés, et quelques résultats d'expériences spécialement faites pour élucider ces points, qui ne semblent pas être en harmonie avec l'hypothèse qui attribue *simplement* la détonation de la nitroglycérine et du coton-poudre, dans les conditions ci-dessus indiquées, *à la vivacité* avec laquelle la force mé-

canique se développe et agit. Voici quelques-uns des faits les plus importants qui se rattachent à cet ordre d'idées.

1. En voyant que certains corps dont la détonation est moins soudaine que celle du fulminate de mercure sont incapables de déterminer l'explosion du coton-poudre, que ce dernier fait détoner sans difficulté, on serait en droit de supposer que le fulminate d'argent, dont la détonation, produite dans les mêmes conditions, est plus soudaine que celle du fulminate de mercure, doit faire détoner la poudre-coton avec plus de facilité encore. On est, par conséquent, porté à supposer que, pour produire des résultats identiques, il doit falloir moins de fulminate d'argent que de fulminate de mercure. Les faits ne justifient pas cette prévision. L'effet du premier corps équivaut à celui du second, mais ne lui est aucunement supérieur. La quantité minima de fulminate de mercure nécessaire pour faire détoner le coton-poudre est $0^{gr},324$ (5 grains), et encore deux précautions sont-elles nécessaires ; on doit renfermer le fulminate dans une feuille de métal (fer-blanc), et placer l'amorce ainsi préparée immédiatement au contact avec le coton-poudre (*voir* page 114). La même quantité de fulminate d'argent, renfermée dans une feuille de clinquant, donne bien lieu, il est vrai, à une détonation aussi sèche que la précédente, malgré la différence d'épaisseur de l'enveloppe ; mais le coton-poudre ne fait pas explosion, même alors qu'il touche l'amorce et la recouvre de tous côtés. Il y a seulement déchirement de la masse et dispersion des fragments. Mais si l'on enferme $0^{gr},3$ de fulminate d'argent dans une capsule de fer-blanc, le coton-poudre fait explosion.

2. On a fait des expériences sur l'iodure d'azote, qui est, de toutes les matières explosibles connues, l'une des plus sensibles, et semble aussi être une des plus violentes dans ses effets. Au point de vue de la vivacité de la détonation, l'impressionnabilité du fulminate d'argent n'approche point

de celle de l'iodure d'azote ; encore moins est-elle comparable à celle du chlorure d'azote, quoique sous le rapport de l'effet mécanique, c'est-à-dire au point de vue de l'action destructive locale, les deux composés de l'azote soient infiniment moins redoutables que le fulminate d'argent employé dans les mêmes conditions.

On a fait de nombreuses tentatives infructueuses pour faire détoner le coton-poudre sous l'action de l'iodure d'azote. On place d'abord, avec précaution, sur le coton-poudre comprimé, des disques d'iodure d'azote du poids de $0^{gr},20$ à $0^{gr},35$. Ces disques étaient parfaitement desséchés et reposaient sur du papier ou sur des feuilles de carton très-mince. On mit le feu en touchant l'iodure avec l'extrémité d'une longue baguette. L'explosion de l'amorce désagrégea plus ou moins la masse du coton-poudre, mais ne le fit point détoner. Comme l'on avait constaté qu'en renfermant l'iodure dans une enveloppe on augmentait notablement la violence de l'explosion (*voir* page 103), on prépara de petits projectiles creux de deux espèces, et on les chargea avec la matière explosible. Ainsi, dans une petite coupe de plâtre de Paris, on enfermait 1 gramme environ d'iodure d'azote encore humide, puis on enveloppait le tout dans une masse sphérique de même plâtre, de telle sorte que l'iodure d'azote se trouvait enveloppé dans une écorce solide dont la paroi avait environ 0,3 pouces d'épaisseur. On soumettait ensuite la sphère, pendant plusieurs jours, à l'action d'un agent hygrométrique, jusqu'au moment où l'on pouvait être parfaitement sûr (et l'on en faisait l'épreuve) que l'iodure s'était complétement débarrassé de son eau au travers des pores du plâtre. Ces préparatifs terminés, on laissa tomber les petits projectiles d'une hauteur variant de 11 à 20 pieds sur des blocs de coton-poudre comprimé. L'iodure détona, mais ne produisit point d'autre effet que de désagréger les masses sur lesquelles il faisait explosion.

On remplit ensuite de 1 gramme d'iodure d'azote encore humide des tubes de cuivre courts et épais, ouverts à l'une de leurs extrémités, et on les ferma avec de solides tampons de plâtre ou de papier buvard. Lorsque l'iodure se fût entièrement débarrassé de son humidité au travers des pores des tampons, on déposa avec précaution les cylindres chargés sur des disques de poudre-coton comprimée, qui se trouvaient eux-mêmes placés précisément au-dessous de tubes de fer verticaux de 20 pieds de hauteur. On laissa tomber un poids dans l'intérieur de ces tubes. Sous le choc, les cylindres de cuivre firent violemment explosion, et leurs débris furent projetés de tous côtés, mais le coton-poudre ne fit pas explosion. Le même résultat négatif se reproduisit à plusieurs reprises, bien que l'on eût porté la charge des cylindres jusqu'à $1^{gr},5$ de matière détonante.

On aggloméra à l'état humide $6^{gr},5$ (100 grains) d'iodure d'azote, et on l'amoncela en un petit tas à la surface supérieure d'un disque de coton-poudre comprimé de 1,25 pouce de diamètre. Un plateau de cuivre de 0,05 pouce d'épaisseur supportait le disque et reposait lui-même sur un lit épais de pierre-ponce concassée et saturée d'acide sulfurique concentré. Tout cet appareil fut installé en plein air et abrité sous un couvercle de bois qu'à l'aide d'une corde on pouvait retirer de loin et sans secousse. Immédiatement au-dessus, on avait placé un petit vase rempli de sable dont on pouvait verser le contenu sur l'iodure d'azote par la simple manœuvre d'une ficelle. Au bout de cinq jours d'un temps sec, on jugea que l'iodure avait perdu toute humidité ; on enleva le couvercle et l'on fit tomber le sable. Une forte détonation se produisit aussitôt, mais, d'après le caractère du bruit, il était évident que l'iodure seul avait fait explosion. On remarqua alors que le coton-poudre, qui avait absorbé en partie l'humidité de l'iodure, en avait conservé une quantité suffisante pour perdre sa propriété explosive. L'expérience en elle-même ne présentait donc rien de

concluant, mais elle n'en offrit pas moins un témoignage frappant de la force développée par l'explosion de la quantité d'iodure sur laquelle on avait opéré.

L'épaisse plaque de cuivre avait été enfoncée comme par un choc, et avait pris la forme d'un verre de montre. Le coton-poudre (matière dure, obtenue sous l'action d'une pression de 4 tonnes par pouce carré, qui l'amène de l'état pâteux à celui de cylindre compact) avait pénétré fortement dans le métal, au point d'y laisser l'empreinte de ses bords, et de porter lui-même en relief la marque des irrégularités de la surface de cuivre.

On répéta ensuite cette expérience, mais avec cette seule différence que la charge d'iodure d'azote fut placée dans une capsule de platine très-mince et à fond plat. La surface inférieure de la capsule se trouvait en contact immédiat avec le coton-poudre comprimé, qui reposait lui-même sur un plateau en cuivre semblable à celui dont on avait fait usage dans l'expérience précédente. Tout le système enfin était supporté par une couche épaisse de chlorure de calcium, et abrité par un couvercle de bois comme précédemment. Au bout de cinq jours, on enleva le couvercle et l'on fit détoner l'iodure en renversant le sable. La détonation ne détermina pas l'explosion du coton-poudre, mais, comme dans le premier cas, le disque fut refoulé contre le fond de la capsule de cuivre, de telle manière qu'il s'y moula et prit toutes les empreintes des rugosités. Et cependant le coton-poudre était parfaitement sec, on s'en assura. L'expérience prouvait cette fois, de la façon la plus évidente, l'impossibilité d'obtenir l'explosion du coton-poudre, même en employant la quantité relativement considérable de $6^{gr},5$ d'iodure d'azote.

3. Les expériences qui suivirent eurent pour objet de comparer, au point de vue de la propriété de faire détoner le coton-poudre, le chlorure d'azote et les autres matières explosibles déjà citées. On plaça d'abord sur un

verre de montre $0^{gr},65$ de chlorure [1] que l'on recouvrit d'une pellicule d'eau mince. Le verre de montre était placé sur un disque de coton-poudre qui reposait lui-même sur le sol. On fit détoner le chlorure d'azote à l'aide d'une longue baguette mouillée de térébenthine à l'une de ses extrémités. Le verre fut brisé en mille pièces, mais le coton-poudre ne subit qu'une désagrégation moléculaire de peu d'étendue. 1 gramme de chlorure (15,4 grains) employé dans les mêmes conditions ne détermina point davantage l'explosion; la désagrégation moléculaire fut seulement beaucoup plus considérable. 2 grammes (31 grains), employés pareillement, n'eurênt pas plus de succès, seulement le disque de coton-poudre fut complétement broyé, et les morceaux dispersés dans toutes les directions. La même quantité de chlorure enflammée à l'air libre, sans pellicule d'eau, brisa en petits morceaux le verre de montre qui la contenait, mais elle produisit si peu d'effet sur le coton-poudre que le disque ne fut même pas déplacé par l'explosion. On revint enfin aux conditions premières, c'est-à-dire à l'emploi d'une petite couche d'eau, et l'on opéra sur $3^{gr},25$ (50 grains) de chlorure; cette fois le coton-poudre fit explosion sous l'action de la détonation du liquide.

On recommença cette dernière expérience avec une quantité de chlorure que l'on jugea être la même que la précédente; mais, contrairement aux prévisions, le coton-poudre ne fit pas explosion; il fut simplement désagrégé et éparpillé; le résultat fut absolument semblable à celui que l'on avait obtenu en opérant sur une quantité de fulminate de mercure légèrement inférieure à celle qui est nécessaire pour déterminer sûrement l'explosion du coton-poudre. Il paraît donc naturel d'admettre que $3^{gr},25$ de

---

(1) Les poids de chlorure d'azote employés ont été estimés approximativement en déterminant les poids des volumes égaux d'un liquide possédant la même densité.

chlorure d'azote recouvert d'eau représentent à peu près la quantité minima qui suffit à produire le même effet que 0gr,32 de fulminate de mercure renfermé dans une enveloppe métallique.

Les expériences précédentes ne confirment pas l'opinion qui attribue à l'*instantanéité* ou à la vivacité de la détonation le pouvoir de favoriser, indépendamment de toute autre cause, le développement à l'air libre de la force explosive du coton-poudre. Le fulminate d'argent détone plus vivement que le fulminate de mercure, cependant on n'a pas constaté qu'il fallut, pour provoquer l'explosion du coton-poudre, une moins grande quantité du premier fulminate que du second. L'explosion de l'iodure ou du chlorure d'azote est certainenement plus soudaine que celle de l'un des deux fulminates, employés à l'air libre, et cependant on n'a pas réussi à faire détoner le coton-poudre avec 6gr,5 d'iodure placés au contact; de plus, ce n'est qu'avec 3gr,24 de chlorure recouvert d'eau que l'on a pu obtenir le résultat que donnent facilement 0gr,32 de l'un des deux fulminates renfermés dans une enveloppe, ou 2 grammes de fulminate de mercure enflammé à l'air libre.

Dans le but de vérifier si la propriété relative des diverses matières détonantes, en ce qui touche l'inflammation du coton poudre, est bien, comme elle semble l'être, en proportion directe des *effets mécaniques* de leur explosion propre (la quantité de travail produite sur un corps au contact), on entreprit, à ce point de vue spécial, une série d'expériences comparatives.

Dans une feuille de cuivre mince et parfaitement uniforme dans son épaisseur, on coupa des carrés d'égale dimension que l'on plaça tous dans des conditions analogues, supportés seulement par les quatre angles. On prit alors des quantités égales de chacune des quatre matières explosibles suivantes : fulminate de mercure, fulminate

d'argent, iodure d'argent et chlorure d'azote. On détermina directement le poids des trois premiers corps et on dosa le dernier aussi exactement que possible, à l'aide de la méthode indiquée plus haut (*voir* p. 129). Dans quelques expériences, les fulminates furent mis en contact direct avec le cuivre; dans d'autres, afin de diminuer les chances d'erreur dans les comparaisons où entrerait l'iodure d'azote, on interposa entre le cuivre et le corps détonant une feuille de carton mince; c'est toujours avec cette précaution que l'on opéra pour l'iodure d'azote. Quant au chlorure d'azote, qui ne pouvait pas être employé de la même manière, on le plaça dans des verres de montre minces, qui reposaient immédiatement sur la feuille de cuivre. La force perdue dans la destruction d'un verre de montre ne pouvait évidemment pas diminuer d'une manière notable l'effort qu'aurait à supporter le métal.

Il nous reste maintenant à faire connaître les résultats de la série d'expériences dans lesquelles on fit intervenir à des dosages différents ces quatre agents chimiques.

L'effet mécanique du fulminate d'argent *employé à l'air libre*, en petites quantités, est incomparablement supérieur à celui des trois autres substances agissant dans les mêmes conditions : 7 centigrammes (1 grain) seulement de ce fulminate produisirent une dépression profonde et fortement accusée dans une des feuilles de cuivre. La même quantité d'iodure d'azote, arrangée de manière à recouvrir à peu près la même surface, produisit sur une autre feuille métallique une dépression beaucoup moins profonde et surtout moins nettement accusée. En employant une quantité égale et même double de chlorure d'azote *à l'air libre*, on ne parvint même pas à briser le verre de montre où le liquide se trouvait contenu ; mais, en couvrant d'une légère couche d'eau la même quantité de chlorure que l'on avait primitivement employée, le cuivre eut à supporter une action mécanique beaucoup plus grande que celle qui avait

été observée pour l'iodure d'azote dans les mêmes conditions : 7 centigrammes (1 grain) de fulminate de mercure détonant à l'air libre ne produisirent aucun effet appréciable sur les feuilles de cuivre; mais la même quantité, renfermée dans une enveloppe de métal, se signala par une action mécanique un peu plus grande que celle du fulminate d'argent détonant à l'air libre. On fit détoner successivement 1 gramme (15 grains), $1^{gr},62$ (25 grains) et $3^{gr}25$ (50 grains) de fulminate de mercure sans obtenir d'érosion sur le cuivre, mais à la condition d'enflammer les petits tas de fulminate en approchant un corps à une haute température d'un point quelconque de leur *surface externe*; lorsqu'on fit agir la source de chaleur sur la *base* du tas, de manière à ce qu'elle fût entièrement recouverte par la matière explosible, on obtint, au contraire, au lieu d'un bruit sourd, une forte détonation. L'effet mécanique produit sur le cuivre était, dans ce cas, à peu près équivalent à celui du chlorure d'azote employé en même quantité et sous une pellicule d'eau, mais notamment inférieur à celui de la même quantité de fulminate d'argent détonant à l'air libre sous l'action de l'acide sulfurique. L'effet destructif du fulminate de mercure s'accrut sensiblement lorsqu'on le plaça dans un petit cylindre de papier ouvert à la partie supérieure, et qu'on provoqua l'inflammation en faisant agir la source de chaleur au plus profond de la charge (*voir* plus haut). Toutefois, les effets mécaniques dus au fulminate de mercure enflammé à l'air libre, même avec ces précautions, ne furent jamais comparables à ceux que produisait le même corps enveloppé dans une feuille de métal. Une charge de $0^{gr},32$ (5 grains) enfermée dans une enveloppe métallique agit à peu près avec la même violence que 1 gramme de la même matière entassée à l'air libre, et enflammée par l'application de la chaleur à la base du tas. On obtient une confirmation des résultats précédents par la comparaison des divers effets obtenus lorsqu'on opère

sur des quantités de matière explosible plus considérables. Ainsi, l'effet destructeur de $0^{gr},28$ (4 grains) de chlorure d'azote, détonant à l'air libre, est bien moindre que celui d'une quantité égale d'iodure d'azote agissant dans les mêmes conditions. Mais, si le premier est recouvert d'une simple couche d'eau, il devient sensiblement plus énergique, à quantité égale, que le fulminate d'argent à l'air libre. Le fulminate de mercure, à la dose de $0^{gr},28$ (4 grains), ne produit, à l'air libre, aucun effet sur la feuille de cuivre ; renfermée dans un tube métallique, la même quantité est douée d'une plus grande puissance destructive qu'une dose égale de fulminate d'argent détonant à l'air libre.

1 gramme d'iodure d'azote et la même quantité de chlorure du même corps recouvert d'eau, ne produisent pas plus d'effet que $0^{gr},5$ de fulminate d'argent à l'air libre; tandis que, dans ses effets, ce dernier corps est surpassé par le fulminate de mercure employé à quantité égale, mais renfermé dans un cylindre de cuivre épais ; 1 gramme de fulminate de mercure, enflammé à l'air libre par l'action d'une source de chaleur sur la partie inférieure de la masse, exerce une action destructive légèrement inférieure à celle du chlorure d'azote recouvert d'eau.

Il semble donc résulter de ces expériences qu'à l'air libre le chlorure d'azote est une matière bien moins violente que l'iodure, tandis que, recouvert d'une couche d'eau, il est notablement plus énergique, tout en restant sensiblement au-dessous de la puissance du fulminate d'argent à l'air libre. Il semble également que le fulminate de mercure, qui fait explosion moins rapidement que les autres matières, exerce une action mécanique moindre qu'aucune d'elles, tant qu'il agit, à l'air libre, enflammé par sa surface extérieure; mais que, si l'inflammation commence à la partie inférieure, si par conséquent les parties qui sont les premières atteintes par la combustion demeurent à l'abri du contact de l'air sous la protection de la masse qui

les recouvre, le fulminate exerce une action destructive légèrement inférieure à celle du chlorure d'azote. Il semble prouvé enfin que, si l'on enferme le fulminate de mercure dans une enveloppe résistante, telle qu'une feuille de fer-blanc, son effet brisant dépasse notablement celui du fulminate d'argent détonant à l'air libre.

Ces résultats viennent confirmer d'une manière à peu près incontestable l'exactitude de la supposition que nous avons mise en avant. C'est bien à l'intensité plus ou moins grande de la *force mécanique* engendrée par la détonation initiale, qu'il faut attribuer la facilité ou la difficulté de provoquer l'explosion du coton-poudre. Les fulminates d'argent et de mercure, employés en petites quantités et dans des enveloppes solides, produisent une force très-supérieure à celle que développent des quantités bien plus considérables d'iodure et de chlorure d'azote. On peut s'expliquer jusqu'à un certain point, par cette particularité, pourquoi l'on n'obtient pas l'explosion du coton-poudre avec une quantité d'iodure d'azote 20 fois plus considérable que la dose de fulminate suffisante pour provoquer la détonation, et pourquoi l'on est obligé de dépasser 10 fois cette limite lorsqu'on opère sur le chlorure d'azote recouvert d'eau. C'est également une confirmation de la théorie indiquée, de constater que la quantité de fulminate de mercure nécessaire pour faire détoner le coton-poudre devient moindre lorsqu'on use d'artifices pour accroître la violence de la force développée momentanément par l'explosion de l'amorce.

Nous avons observé, néanmoins, au milieu de beaucoup d'expériences relatées dans ce Mémoire, quelques effets curieux qui présentaient l'apparence de véritables anomalies. On est naturellement conduit à rechercher, si, dans la commotion ou, si l'on veut, dans la vibration puissante que produisent certaines détonations, il n'y aurait pas quelque chose de particulier, quelque action spéciale, dis-

tincte de la force mécanique produite par l'explosion, et dont le rôle consisterait à provoquer dans un corps détonant, placé à proximité, une décomposition moléculaire instantanée, qui est accompagnée du phénomène de l'explosion.

Les résultats de quelques expériences tentées sur la nitroglycérine semblent donner complétement raison à cette hypothèse.

On chercha d'abord à établir une comparaison entre l'action mécanique produite par l'explosion de la nitroglycérine et celle que développaient les autres agents chimiques dont nous avons parlé. On plaça des charges de nitroglycérine dans de petits tubes en fer-blanc de grand diamètre, ouverts à l'une de leurs extrémités, ou simplement bouchés avec du mastic. Puis l'on détermina l'explosion au moyen de petites capsules chargées de $0^{gr},07$ de fulminate de mercure, les unes plongées dans le liquide un peu au-dessous de sa surface, les autres l'effleurant simplement. La nitroglycérine, en détonant, produisit sur le cuivre qui lui servait de support, un effet destructeur très-supérieur à celui que causait la même dose de fulminate d'argent détonant à l'air libre, et au moins égal à celui que l'on observe avec le même fulminate, lorsqu'il est renfermé dans une enveloppe. Voyant que la force mécanique obtenue avec la nitroglycérine était si considérable, et pensant, d'après les faits connus, que sa détonation devait présenter quelque analogie avec celle du coton-poudre, on supposa qu'il y avait beaucoup de chances de provoquer l'explosion de ce dernier, en employant une quantité de nitroglycérine bien moindre que la quantité de fulminate emprisonné qui est nécessaire pour atteindre le but. De nombreux essais furent tentés, mais le succès ne répondit pas aux prévisions; le coton-poudre ne détona pas sous l'action de la nitroglycérine, bien que l'on eût employé jusqu'à $0^{gr},7$ (10 grains) du liquide, après avoir commencé

par $0^{gr},07$ (1 grain) et avoir accru progressivement la charge. On ne pouvait guère, cependant, tirer grand enseignement de ces expériences, attendu que l'on avait toujours difficilement réussi à faire détoner le liquide avec d'aussi petites charges de fulminate (insuccès qui, du reste, pouvait tenir à la difficulté d'ajuster convenablement la capsule et aussi aux minimes quantités de nitroglycérine soumises aux essais : savoir de 2 à 10 gouttes). On répéta donc les expériences avec des quantités égales de liquide, mais en le mélangeant avec du sable, de manière à former une pâte épaisse que l'on introduisit dans des tubes semblables à ceux dont on avait fait précédemment usage. Il était naturel de penser que cet arrangement rendrait plus certaine l'explosion de la nitroglycérine; toutefois, pour être encore plus sûr du résultat, on porta la charge de fulminate à $0^{gr},14$ (2 grains). Le coton-poudre ne fit pas explosion. On porta progressivement la quantité de nitroglycérine à 1 gramme et on enregistra de nouveaux insuccès; cependant, à la dose de 1 gramme, le disque de coton-poudre comprimé, qui reposait sur un support de bois, était presque réduit en poussière, et quelques-uns de ses fragments s'incrustaient dans l'épaisseur du bois qui portait à sa surface l'empreinte du disque. Dans le but de comparer l'effet mécanique de la nitroglycérine à celui du fulminate enfermé dans une enveloppe, on versa $0^{gr},65$ (10 grains) du liquide détonant dans un petit tube de fer-blanc placé sur une feuille de cuivre épais; puis l'on produisit la détonation au moyen de $0^{gr},14$ (2 grains) de fulminate de mercure. L'effet produit sur la feuille de cuivre fut sensiblement pareil à celui que l'on obtenait en employant le fulminate de mercure renfermé dans une enveloppe, à la même dose (quantité double de celle qui est nécessaire pour produire la détonation du coton-poudre). Il ne semble pas douteux, d'après cela, qu'il manque à la nitroglycérine une certaine puissance, autre que la violence

de l'explosion, pour qu'elle soit capable de produire des effets égaux à ceux du fulminate. Cependant, pour être fixé d'une manière plus décisive encore sur cette question, on continua les expériences sur une plus grande échelle. On fit reposer sur de solides supports en bois dur des disques de coton-poudre du poids de $125^{gr},5$ (4 onces), et l'on plaça sur ces disques des charges de nitroglycérine d'environ $23^{gr},3$ renfermées dans des enveloppes. On fit détoner successivement ces charges. Les supports de bois furent brisés et tous profondément entamés, portant l'empreinte visible de la circonférence des disques. Le coton-poudre avait été pulvérisé et violemment éparpillé, si bien que quelques-uns de ses fragments étaient logés dans l'épaisseur du bois, mais aucune des détonations n'avait produit le résultat désiré. Comme dernière expérience, on enterra le support d'environ 6 pouces dans un sol de glaise très-compacte. On plaça ensuite sur le support le disque de coton-poudre et le tube où se trouvaient contenus les $23^{gr},3$ ($\frac{3}{4}$ d'once) de nitroglycérine, puis on tassa fortement la terre par dessus tout. L'explosion projeta la terre avec violence ; la pièce de bois fut fendue perpendiculairement aux fibres et brisée en son centre, mais on retrouva le coton-poudre soit disséminé de tous côtés sur le sol, dans un état de division extrême, soit incrusté dans les fibres du bois.

A côté de ces résultats, et pour faire contraste, on pourrait citer les faits suivants. Si l'on prend un petit cylindre de coton-poudre d'un poids de $7^{gr},75$ à $15^{gr},50$ (de $\frac{1}{4}$ d'once à $\frac{1}{2}$ once), et si on l'amorce avec un petit tube rempli de fulminate inséré dans un logement préalablement ménagé à cet effet, on obtient infailliblement l'explosion du coton-poudre. On a fait souvent détoner ainsi de gros morceaux de coton-poudre comprimé présentant la forme de disques ou de pavés, ou même plusieurs à la fois que l'on disposait à l'air libre à côté les uns des autres, et il suffisait, pour

obtenir le résultat sûrement, de placer le morceau amorcé au-dessus ou contre la surface de l'un quelconque des morceaux. On pourrait aussi constater que la détonation d'une petite quantité de nitroglycérine peut faire détoner simultanément d'autres charges dans de petites enveloppes de fer-blanc et placées à la distance de deux ou trois pouces de la première. Enfin, par la détonation de $7^{gr},77$ ($\frac{1}{4}$ d'once) de coton-poudre, on obtient simultanément l'explosion d'une charge de nitroglycérine, enfermée dans une enveloppe et placée à la distance de 1 pouce de l'amorce; et l'on peut même faire réussir également bien l'expérience en augmentant la distance jusqu'à concurrence de 3 pouces, pourvu que l'on emploie une quantité double $15^{gr},55$ ($\frac{1}{2}$ once) de coton-poudre. Toutes ces expériences furent faites de manière à ne pouvoir jamais confondre les cas où la charge faisait véritablement explosion sous l'action de l'amorce, et ceux où elle était simplement brisée par la détonation. La précaution était d'autant plus importante, qu'il était matériellement impossible d'apprécier, par une différence quelconque dans la soudaineté ou la vivacité du son, si l'amorce seule avait détoné ou bien s'il y avait eu en même temps explosion des charges environnantes.

Les résultats obtenus en essayant de faire détoner le coton-poudre au moyen de la nitroglycérine me semblent donner la consécration des faits aux idées qui se sont présentées fréquemment à mon esprit, lorsque je réfléchissais à plusieurs des expériences relatées dans le cours de ce Mémoire. Ainsi, une explosion ou une détonation d'une certaine nature peut, en vertu d'une force particulière, provoquer, au moment où elle se produit, l'explosion également violente de masses distinctes de la même matière ou même d'autres matières explosibles placées à proximité. Cette force est peut-être tout à fait indépendante de l'action directe de la force mécanique développée par l'explosion

dont elle ne serait que l'auxiliaire. De même que certaines vibrations musicales déterminent des vibrations synchrones dans certains corps et sont sans action sur d'autres, de même que l'on peut provoquer la décomposition chimique de certaines substances en leur faisant intercepter certaines ondes lumineuses, de même il paraît que certaines explosions sont accompagnées de vibrations assez puissantes pour troubler l'équilibre chimique de certains corps en déterminant instantanément la désagrégation moléculaire, tandis que d'autres explosions, tout en développant une force mécanique au moins égale ou supérieure, ne produisent aucun résultat. Par exemple, la force mécanique que développe l'explosion de $2^{gr},23$ (50 grains) de chlorure d'azote dépasse de beaucoup celle que fait naître la détonation de $0^{gr},32$ (5 grains) d'un fulminate quelconque enfermé dans une enveloppe solide. Et cependant, il faut employer les deux matières aux doses que nous venons de rappeler pour produire sur le coton-poudre des actions équivalentes. Il résulte de là que, pour obtenir le résultat voulu avec le chlorure d'azote, il est nécessaire d'augmenter beaucoup sa force mécanique, attendu que la force particulière dont nous avons parlé, et que développe l'explosion du fulminate, est beaucoup trop faible ou même fait complétement défaut. De même, la nitroglycérine est un corps dont l'explosion développe une force au moins égale à celle du fulminate détonant dans une enveloppe; et cependant, elle est incapable de déterminer l'explosion du coton-poudre, alors même que la quantité employée est soixante-cinq fois plus considérable que la dose de fulminate d'argent ou de fulminate de mercure avec laquelle on obtient à coup sûr la détonation. Ces faits ne semblent-ils pas démontrer qu'il existe une différence fondamentale dans le caractère des commotions, ou, si l'on veut, des vibrations produites par l'explosion des deux substances?

Voici ce qui me paraît, à moi, l'explication la plus satis-

faisante de ces différences extraordinaires que l'on remarque dans la manière de se comporter des différentes matières explosibles. Une explosion donnée est toujours accompagnée de vibrations : s'il y a synchronisme entre ces vibrations et celles que produirait, en détonant, un corps placé à proximité, qui se trouve dans un haut état de tension chimique, il résulte de cette corrélation que, dans ce dernier corps, les vibrations ont une tendance naturelle à se produire. C'est là la cause qui détermine l'explosion ou, si l'on veut, qui facilite dans une certaine mesure l'action perturbatrice et subite de la force mécanique. Si les vibrations, au contraire, sont d'un caractère différent, la force mécanique due à l'explosion du premier corps ne trouve dans le second qu'un auxiliaire faible ou inerte; on est obligé alors, pour provoquer l'explosion de ce dernier, d'employer le premier en proportions bien plus considérables, c'est-à-dire de s'assurer de prime abord une détonation beaucoup plus puissante.

On aurait tort, d'après cela, d'être surpris en voyant l'explosion violente de certaines substances, telles que le coton-poudre et la nitroglycérine, se communiquer sans intervalle de temps appréciable à d'autres masses parfaitement séparées les unes des autres. Il n'est pas rare de voir se produire, avec toute l'apparence de la simultanéité, plusieurs explosions de masses de la même substance explosible séparées et parfois très-distantes entre elles. Ainsi, dans la fabrication de la poudre, il est souvent arrivé, pendant le travail sous les meules, que plusieurs bâtiments séparés fissent simultanément explosion. Dans ce cas, c'est aux vibrations destructives produites par l'explosion initiale et communiquées avec rapidité aux masses contiguës de même composition chimique qu'il semble le plus naturel d'attribuer la simultanéité des explosions, bien plutôt qu'à l'action directe de la chaleur et de la force mécanique développée par la détonation initiale. Je n'ai point la préten-

tion, en donnant cette explication, d'être le promoteur d'une idée nouvelle; mon but est simplement d'apporter à l'appui d'une opinion qui a été déjà soutenue le témoignage de faits consciencieusement étudiés.

Il semble remarquable que deux substances qui ont autant d'analogie que le coton-poudre et la nitroglycérine, au point de vue de leur constitution chimique et de leur manière de se comporter individuellement comme matières explosibles, offrent des dissemblances aussi considérables que celles qui ont été observées sous le rapport de leur disposition à faire explosion par l'action d'un corps détonant. On se rappelle qu'un mélange détonant, tel que la composition des capsules, est impuissant, même en quantités considérables et dans des enveloppes solides, pour faire détoner le coton-poudre, tandis qu'il suffit de $0^{gr},2$ à $0^{gr},32$ (de 3 à 5 grains) de la même matière pour faire détoner la nitroglycérine. On sait qu'il faut $0^{gr},32$ (5 grains) de fulminate d'argent ou de mercure renfermé dans une enveloppe solide pour faire détoner le coton-poudre, tandis qu'il suffit de $0^{gr},07$, et peut-être d'une quantité moindre encore, pour faire détoner la nitroglycérine. On a vu qu'on était obligé d'employer le chlorure d'azote à la dose de $3^{gr},23$ (50 grains) au minimum pour faire détoner le coton-poudre, tandis que l'on arrivait au but avec $0^{gr},1$ (1,5 grain) lorsqu'on opérait sur la nitroglycérine. Il n'est point douteux, d'après ces résultats, qu'il suffise de l'action subite d'une force mécanique en quantité relativement très-faible, pour produire la décomposition violente de la nitroglycérine. Il est, par suite, facile de comprendre pourquoi cette substance, qui ne peut, même à fortes charges, faire détoner le coton-poudre, peut au contraire très-facilement détoner sous l'action de ce dernier. Il n'a pas été possible de déterminer la limite inférieure de la quantité de coton-poudre qui rend le résultat certain, attendu que, dans les expériences qui seules

pouvaient trancher la question, il aurait fallu placer le coton-poudre presque au contact du liquide, et qu'alors la charge de fulminate nécessaire pour faire détoner le coton-poudre aurait été, à elle seule, plus que suffisante pour déterminer l'explosion de la nitroglycérine.

Si cette substance a une tendance relativement très-prononcée à détoner sous l'influence d'une matière explosible, il est probable que l'on peut attribuer cette propriété en partie aux caractères physiques que la nitroglycérine doit à son état liquide, et en partie à l'oxygène qu'elle offre aux corps oxydables en proportion beaucoup plus considérable que le coton-poudre.

En recherchant la manière dont une détonation provoque à l'air libre l'explosion violente de la nitroglycérine et de la poudre-coton, j'ai dû me borner, au début, pour plus de simplicité, à étudier le mode suivant lequel ces deux agents chimiques sont impressionnés par l'action de la force perturbatrice. Il est cependant impossible d'admettre que ces composés détonants, exposés à l'air libre en tout ou en partie, jouissent seuls de la propriété d'exercer une violente explosion. Un petit nombre d'expériences entreprises avec des mélanges détonants ont montré que l'on pouvait développer d'une manière complète la force explosive ou destructive de ces corps, même dans les conditions qui d'ordinaire sont les plus défavorables à leur action spéciale comme agents explosifs, mais à la condition toutefois de les soumettre à l'influence d'une détonation. Les mélanges employés avaient été préparés en rapprochant le plus intimement possible des substances, les unes fortement oxydantes, les autres facilement oxydables, des préparations obtenues, par exemple, en mélangeant le chlorate de potasse avec le sulfure d'antimoine ou le sulfure d'arsenic, avec le ferrocyanure ou le ferricyanure de potassium, ou enfin avec le picrate de potasse. D'autres mélanges détonants de même

nature, la poudre à canon elle-même, ont pu, à la condition d'être soumis à l'action d'une charge de fulminate renfermée dans une enveloppe, faire explosion à l'air libre et avec toute la force dont ils sont susceptibles. Autant qu'il est permis d'en juger par de petites expériences comparatives, l'explosion de ces mélanges est, comme il était naturel de le prévoir, d'autant plus facile à provoquer qu'il est plus aisé de les faire détoner par la percussion. C'est ainsi qu'un mélange de chlorate et de picrate de potasse, exposé à l'air libre, semble détoner aussi facilement que le coton-poudre sous l'action d'une petite charge de fulminate, et que la violence de l'explosion se rapproche de celles que fournit le coton-poudre dans les mêmes conditions d'inflammation. La détonation d'un mélange de chlorate de potasse et de sulfure d'antimoine est moins facile à produire que les précédentes; quant à l'explosion de la poudre de guerre, elle exige un concours de circonstances favorables à l'action de la charge de fulminate employé. Si les grains d'une petite charge de poudre sont simplement amoncelés sur une surface plane, l'enveloppe qui contient le fulminate se trouvant immergée dans le tas, les grains sont simplement éparpillés par la détonation du fulminate; mais si, sans changer la quantité de poudre employée, on s'oppose à la dispersion des grains en plaçant la charge dans un cylindre, qui cependant reste ouvert à sa partie supérieure, on est certain d'obtenir une explosion violente.

Les expériences suivantes offrent un exemple de la différence qui existe entre les effets produits par la poudre de guerre, suivant qu'on l'enflamme à la manière ordinaire ou par détonation, les autres conditions restant d'ailleurs les mêmes. On prit un petit cylindre de 1 pouce de diamètre et de 4 pouces de longueur, $0^{po},15$ d'épaisseur; on l'enfouit dans la terre glaise, de manière à ce que l'ouverture se trouvât au niveau du sol, puis l'on comprima for-

tement la terre tout autour des parois. On remplit le cylindre de poudre fine, et l'on enfonça dans cette charge, à moitié de la hauteur, une fusée électrique ordinaire remplie de poudre écrasée. L'inflammation de la fusée provoqua celle de la poudre, qui fit explosion avec un bruit sourd. Le cylindre resta intact et ne fut aucunement dérangé de sa position première.

On prit ensuite un second cylindre semblable au premier; on le plaça en terre dans les mêmes conditions, puis on le remplit de poudre, et l'on y enfonça, comme précédemment, une petite fusée qui était chargée d'une quantité de fulminate de mercure. L'explosion de la fusée entraîna l'explosion de la poudre, qui détona avec un bruit sec. Le cylindre se déchira, et les morceaux en furent dispersés; le sol présentait une excavation, et la terre avait été projetée à une grande distance; enfin, le résultat était le même que celui qu'aurait produit la même charge de poudre détonant dans un obus enterré et hermétiquement fermé. D'autres expériences donnèrent des résultats analogues, qui confirment le fait déjà observé, savoir : l'existence de cette propriété de la poudre de guerre, de manifester, sous l'influence d'une détonation, une force explosible redoutable, même alors qu'elle se trouve, sous tous les autres rapports, dans les mêmes conditions les plus défavorables à une action violente.

Voici les résultats de quelques observations faites avec de petites charges de poudre (8 onces et 1 livre), observations d'après lesquelles il paraît incontestable que l'explosion de la poudre sous l'influence d'un corps détonant est notablement plus rapide que quand elle est due à l'action d'un corps enflammé. On renferma les charges dans des boîtes de fer-blanc entièrement semblables entre elles; puis on enfouit les boîtes dans la terre, à la profondeur de 4 pieds; les trous pratiqués pour le recevoir étaient de

mêmes dimensions qu'elles; la terre fut ensuite fortement tassée de la même manière, et par la même personne, autour de chacune des charges; chacune d'elles contenait une fusée électrique, qui était ou une fusée ordinaire chargée avec de la poudre, ou une fusée à fulminate de mercure. Avec les fusées ordinaires, l'explosion des charges produisit des excavations propres : la terre était en partie amoncelée autour des bords, en partie dispersée; au contraire, avec les fusées détonantes, une grande quantité de terre était projetée verticalement avec violence, mais il n'y avait que peu d'action dispersive; car la terre, momentanément déplacée, retombait dans les trous qu'on trouvait en grande partie comblés [1].

Le coton-poudre, faisant explosion à l'air libre sous l'influence d'une détonation, exerce une action destructive plus violente que si, en vase clos, on l'enflamme par la simple action de la chaleur. On a trouvé d'abondantes preuves du fait en opérant contre des roches de différente nature, et en comparant entre eux les effets destructifs produits par des charges placées sous l'eau. Avec des charges de coton-poudre logées dans des trous de mine et enflammées au moyen de fusées détonantes, placées soit à l'intérieur des charges, soit au-dessous de leur surface, on obtient de très-grands effets de déchirement et de brisement sur des rocs durs et sur du bois, alors même que les trous de mine restent entièrement ouverts, ou sont seulement remplis de sable, de terre ou de poussière de roc non tassés. Si, au contraire, on emploie, des fusées ordinaires, les mêmes charges placées dans les mêmes positions par rapport au roc, emprisonnées même par un

---

[1] On est sur le point d'entreprendre, à l'École du Génie de Chatham, des expériences pratiques dont le but est de comparer entre elles les forces de projection que ces deux procédés d'inflammation communiquent à des charges de poudre placées dans les mêmes conditions.

bourrage qui ferme hermétiquement les trous de mine sur une grande épaisseur, ne produisent que des résultats relativement bien moindres.

Une commission chargée par le Gouvernement de s'occuper des obstacles flottants a réalisé, à Chatham, tout un programme d'expériences, dont le but était de comparer entre elles les forces destructives de la poudre ordinaire et de la poudre-coton. Les charges étaient placées à côté de *targets* ([1]) submergées, et l'on faisait varier, d'après une loi déterminée, la force de l'enveloppe qui contenait l'une ou l'autre poudre, la profondeur de l'immersion au-dessous de la surface de l'eau et la distance de l'obstacle.

Des résultats obtenus, on peut conclure avec certitude que le coton-poudre renfermé dans une enveloppe suffisamment résistante pour développer toute la force explosive dont il est capable (et enflammé à la manière ordinaire) produit un effet destructif égal à celui que produirait une quantité environ cinq fois plus grande de poudre ordinaire.

Tout récemment, quelques autres expériences ont été faites, comme complément des précédentes, avec des charges de coton-poudre renfermées dans des enveloppes de métal mince et enflammées à l'aide de fusées détonantes; dans ce cas, on a trouvé que l'action exercée contre des targets verticales, placées à des distances considérables des charges, était de dix à douze fois plus grande que celle de la poudre ordinaire; transmise à travers l'eau à une grande distance, la commotion résultant de faibles charges (2 à 3 livres) de coton-poudre donnait, par suite de cette nouvelle disposition, des résultats de beaucoup plus efficaces que ceux de charges de 20 à 25 livres de poudre ordinaire.

([1]) *Target* signifie un mur en bois recouvert ou non d'une plaque de fonte, et qui sert pour le tir à la cible.

On entreprit ensuite une série d'expériences dans le but de s'assurer si les résultats remarquables produits par le coton-poudre faisant explosion sous l'influence d'une détonation peuvent se rattacher, par quelque point, à un caractère particulier des produits de décomposition. On enflamma, dans le vide, des poids connus de coton-poudre à l'aide de petites fusées détonantes, et l'on détermina, d'une manière précise, le volume des gaz produits; déduction faite des gaz fournis par la fusée, les résultats furent presque identiques à ceux que donnait le coton-poudre enfermé dans des enveloppes solides et enflammé à l'aide d'un fil de platine rougi, les autres conditions restant du reste les mêmes.

Les produits de la combustion du coton-poudre par détonation ont été soumis à une analyse complète; les résultats ne diffèrent pas essentiellement de ceux obtenus lorsque la transformation s'opère, aussi complètement que possible, dans des enveloppes résistantes et dans les conditions ordinaires. (J'espère soumettre bientôt le détail de ces expériences à la Société Royale, dans un Mémoire intitulé « Des résultats de l'explosion du coton-poudre ».)

Lorsque le coton-poudre fait explosion par suite de l'action d'une détonation, on ne peut pas dire que le changement chimique qui résulte de sa décomposition soit plus ou moins profond que celui que l'on obtient en remplissant toutes les conditions nécessaires pour développer complétement sa force explosive. On doit donc attribuer l'accroissement de la force destructive qui accompagne l'explosion de coton-poudre produite par une détonation à l'augmentation de la rapidité de l'explosion. Cette conclusison semble confimée par quelques-uns des résultats obtenus dans une série de travaux de mines que j'ai faits récemment à Allenheads, avec le concours de M. Sopwith. Nous opérions sur du roc dur, et les crevasses produites, les éclats détachés,

étaient bien plus considérables lorsqu'on enflammait le coton-poudre par détonation que lorsqu'on employait les moyens ordinaires. Avec ce dernier genre d'inflammation, les déplacements de masses et les projections de débris sont beaucoup moindres qu'avec le premier. De plus, si l'on opère dans un sol relativement mou et compressible, comme du roc très-faible, de la craie ou de la pierre à chaux, le travail de déplacement produit est beaucoup moindre lorsqu'on enflamme le coton-poudre par détonation que lorsqu'on emploie les moyens ordinaires. Lorsque le coton-poudre fait explosion au milieu de ces matériaux, la force qui agit presque instantanément commence par désagréger et comprimer les masses environnantes, et se trouve en grande partie absorbée quand arrive le moment où le mouvement pourrait se communiquer dans le sol au travers d'une masse considérable.

On trouve une autre preuve de la différence que présente, au point de vue de la rapidité, l'explosion de coton-poudre, suivant qu'elle est produite par une détonation ou par la simple application de la chaleur, dans la différence de phénomènes lumineux qui ont lieu dans les deux cas. La simple combustion est accompagnée d'un grand jet de flamme, dû à l'inflammation de l'oxyde de carbone, tandis qu'avec la détonation il ne se produit qu'une lueur de courte durée, qu'il est difficile d'observer en plein jour si l'on opère sur de petites quantités. Il semble que la transformation des corps solides en gaz soit trop soudaine pour que les gaz combustibles produits puissent s'enflammer.

Pour conclure, il ne serait peut-être pas hors de propos de rappeler en peu de mots, et en s'appuyant sur quelques exemples, combien le nouveau moyen de développer la force explosive du coton-poudre est un auxiliaire important de son emploi pratique comme agent destructif. On sait par exemple que, pour assurer le succès d'une mine

ordinaire, il est indispensable que la charge de poudre ordinaire ou de coton-poudre soit emprisonnée dans un trou, et que ce trou soit hermétiquement fermé au moyen d'un bourrage fait avec du roc pilé, de la terre ou d'autres matériaux compressibles, tassés avec force sur une longueur plus grande que la ligne de moindre résistance offerte à l'action de la charge. Au contraire, en enflammant par détonation une charge de coton-poudre, toutes ces précautions deviennent inutiles; l'effet destructif obtenu en laissant le trou ouvert n'est pas inférieur à celui que produirait la même charge emprisonnée : on peut donc supprimer complétement l'opération la plus dangereuse du travail des mines.

De même, grâce à ce mode d'inflammation, il n'est plus nécessaire, pour opérer sous l'eau, de renfermer la charge de matières explosibles dans des enveloppes métalliques, résistantes et par suite incommodes, comme on a été obligé de le faire jusqn'à ce jour pour assurer le développement de la force explosive. En renfermant une charge de coton-poudre dans un sac imperméable ou un vase de verre mince, et mettant le feu par détonation, on obtient un effet destructif plus considérable que celui que donnerait la même charge renfermée dans une forte enveloppe de fer, et allumée par la simple action d'un corps enflammé. De petites quantités de coton-poudre, simplement posées sur la surface supérieure d'énormes blocs des rocs les plus durs, ou bien introduites dans leurs cavités naturelles, ou bien encore insérées dans des trous pratiqués dans des pièces de fonte de grandes dimensions, ont suffi pour briser les uns et les autres, aussi complétement que si l'on avait enfermé les mêmes charges dans le centre de la masse et qu'on les eût enflammées à la manière ordinaire.

Enfin, la certitude, la facilité et la rapidité avec laquelle on peut exécuter d'importants travaux militaires de des-

truction au moyen du coton-poudre enflammé par détonation, ne sont pas les moindres avantages que l'on accorde maintenant à cette intéressante et remarquable matière explosible.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES TUYAUX SONORES DE FORME CONIQUE;

Par M. J.-F. BOUTET,
Docteur ès sciences.

INTRODUCTION.

D. Bernoulli, dans l'important Mémoire [1] qu'il a présenté à l'Académie des Sciences de Paris, en 1762, a le premier soumis au calcul les vibrations de l'air dans les tuyaux sonores de forme conique. Mais, ainsi qu'il le reconnaît lui-même, il n'a pu appliquer son analyse au cas général, et sa théorie ne se rapporte qu'au cas particulier où la plus petite base est nulle. En considérant cependant les troncs de cône particuliers limités par les positions déterminées des nœuds et des ventres, il est arrivé à quelques lois qu'il a en partie vérifiées par l'expérience.

La même question a été depuis lors reprise et traitée dans toute sa généralité par M. Duhamel dans un remarquable Mémoire [2] présenté à l'Académie des Sciences le 8 avril 1839.

---

[1] *Recherches physiques, mécaniques et analytiques sur le son et sur les tons des tuyaux d'orgues différemment construits,* par D. Bernoulli (*Mémoires de l'Académie des Sciences,* année 1762).

[2] *Mémoire sur les vibrations des gaz dans les tuyaux cylindriques, coniques, etc.;* par M. J.-M.-C. Duhamel (*Journal de Mathématiques pures et appliquées,* t. XIV; 1849).

Cet illustre géomètre s'est occupé d'abord, en ce qui concerne les tuyaux coniques, de la vitesse de propagation du mouvement, en supposant l'ébranlement primitif entièrement arbitraire, et il a démontré que, dans le cas le plus général, celui où la surface conique a pour directrice une courbe quelconque, cette vitesse est la même que dans l'air libre.

Il a ensuite étudié les sons rendus par des tuyaux d'une grandeur finie, ouverts ou fermés aux deux extrémités, ou bien ouverts à l'une quelconque des deux et fermés à l'autre.

La vérification expérimentale des intéressants résultats auxquels est arrivé M. Duhamel n'ayant pas encore été faite, au moins à ma connaissance, j'en ai fait le sujet du présent Mémoire.

J'y ai joint la description d'un nouveau procédé pour déterminer les nœuds et les ventres, plus quelques observations complémentaires et comparatives sur les tuyaux sonores de forme cylindrique.

Mon travail se divise, par suite, en quatre Parties :

1° Mode général d'expérimentation;

2° Développement des calculs de M. Duhamel;

3° Vérification expérimentale des lois données par l'analyse mathématique appliquée à l'étude des tuyaux coniques;

4° Observations complémentaires et comparatives sur les tuyaux de forme cylindrique.

I.

MODE GÉNÉRAL D'EXPÉRIMENTATION.

Soufflerie. — En abordant cette étude, mon premier soin a été d'installer une soufflerie commode et puissante. Voici comment j'y suis parvenu : Un tonneau A (*fig.* 1),

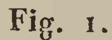
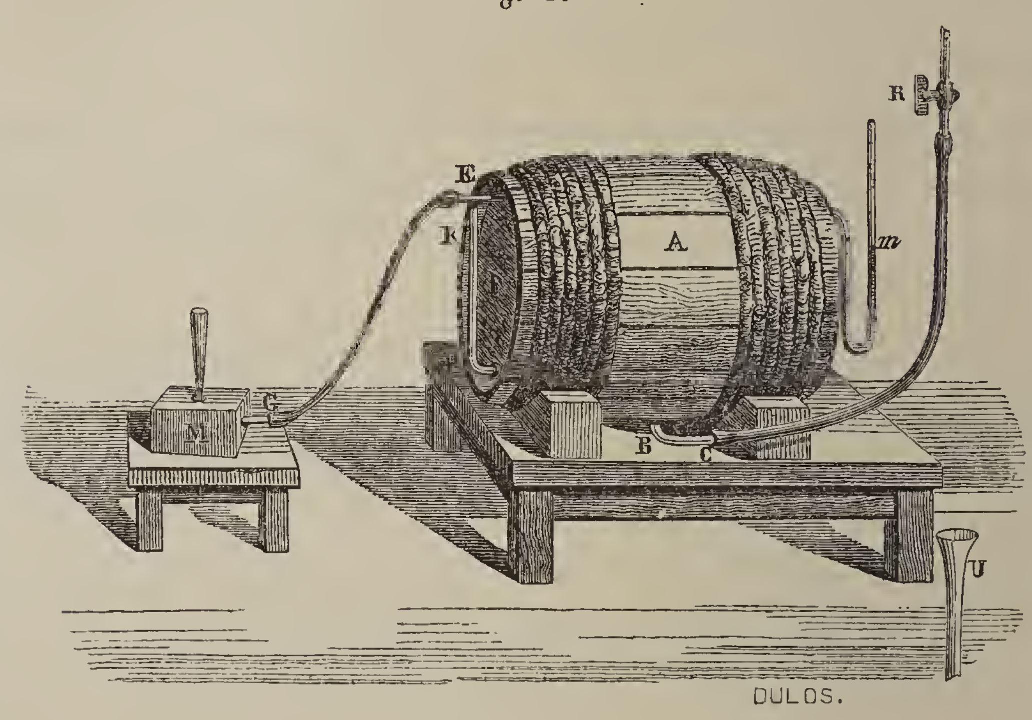


Fig. 1.



de 300 litres de capacité environ, a été établi près du robinet d'une fontaine, dans l'amphithéâtre de Physique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

A la bonde B, placée en dessous, a été fixé, à l'aide d'un bouchon, un gros tube de verre coudé qu'un gros tube de caoutchouc CR reliait au robinet R de la fontaine. Le fond F ayant été percé aux deux points opposés D, E, la partie supérieure du tonneau a pu être mise en communication, par l'intermédiaire d'un second tube en caoutchouc EG, avec l'intérieur d'une boîte de forme rectangulaire, jouant le rôle du sommier dans la soufflerie ordinaire. L'ouverture inférieure D a reçu un fort tube de

verre DK, montant extérieurement jusqu'à une faible distance de l'ouverture E. On le voit représenté à part (*fig.* 2)

Fig. 2.



avec son bouchon I. Lorsque ce bouchon est solidement fixé dans le fond du tonneau, le tube peut tourner à frottement dur. Sa position normale est celle qu'il a dans la *fig.* 1; il est ouvert en K, et sert alors de tube de sûreté.

Le robinet R communique, par un tuyau en plomb, avec la partie inférieure d'un réservoir d'eau, situé dans une autre partie de l'établissement, et qui a 6 mètres carrés environ de surface et 6 mètres cubes environ de capacité. La différence entre le niveau de la fontaine et celui du réservoir est de 8 à 9 mètres.

Il en résulte qu'en ouvrant le robinet R, l'eau arrive dans le tonneau avec une grande vitesse, et en chasse l'air qui s'échappe et va, par le tube EC, dans la caisse M. La quantité d'eau qui pénètre dans le tonneau étant sensiblement constante, la quantité d'air qui en sort l'est également. La capacité du tonneau n'est pas assez grande pour diminuer sensiblement le niveau de l'eau dans le réservoir, d'autant plus que celle qu'on en retire est sans cesse remplacée par la prise qui a été faite aux conduites d'eau de la ville.

A mesure que l'eau s'élève dans le tonneau, elle s'élève aussi dans le tube extérieur DK. Le niveau y est même

plus élevé, à cause de la pression du gaz intérieur; aussi, un peu avant que le tonneau soit plein, l'eau s'échappe par l'extrémité K, et l'on est averti qu'il faut renouveler la provision de gaz.

Ce renouvellement se fait d'une manière très-rapide et très-simple : on détache le tube en caoutchouc du robinet R, et on l'introduit dans une gouttière verticale U, située au-dessous; on peut aussi incliner le tube DK, et amener, à l'aide d'un second tube en caoutchouc, l'eau qui s'échappera aussi par cette voie, dans la même gouttière U.

Ainsi qu'on le verra plus loin, j'ai utilisé cette aspiration de l'air par le tonneau pour produire des sons. La vitesse du courant n'a plus ici la même constance; néanmoins, quand je n'ai pas eu besoin d'une forte pression, j'ai pu laisser le tube DK dans sa position verticale, et la force de l'aspiration a varié avec une telle lenteur, que j'ai obtenu ainsi des sons d'une très-grande pureté et d'une durée plus que suffisante pour permettre leur appréciation.

Manomètre. — La pression intérieure du gaz m'a été indiquée par un manomètre à air libre *m* (*fig.* 1), contenant de l'eau. Elle n'a été, en général, que de quelques centimètres; cependant je l'ai portée quelquefois à près d'un mètre, et la disposition de mon appareil me permettait assurément de l'avoir plus élevée encore.

Disques sonores. — Dans mes premières recherches, j'ai adopté pour produire les sons le système de disques à orifice sonore dont s'est servi Masson pour faire, sur les mouvements vibratoires de l'air dans les tuyaux cylindriques, l'important travail [1] que j'aurai quelquefois à citer.

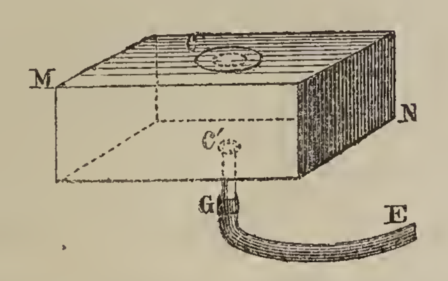
J'ai donc fait construire une boîte rectangulaire MN (*fig.* 3), en bois de sapin, et percée de deux ouvertures circulaires *c* et *c'*, l'une sur la face supérieure, l'autre sur

---

(1) *Études expérimentales sur le mouvement des fluides élastiques. Théorie nouvelle des instruments à vent;* par M. Masson (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1854, p. 333).

la face inférieure. L'ouverture c', de 15 millimètres de diamètre environ, a reçu le tuyau porte-vent EC (*fig.* 1 et 3). Sur l'ouverture c, beaucoup plus grande, ont été

Fig. 3.



successivement appliqués différents disques dont les orifices d'écoulement, circulaires et parfaitement travaillés, étaient à angles vifs. Au lieu d'être placée sur le sommier d'une soufflerie ordinaire, la boîte a été simplement posée sur une table percée pour donner passage au tube EG. Enfin, sur les disques ont été fixés différents tuyaux avec de la cire molle, toujours selon le procédé de Masson.

Mais, mon appareil étant ainsi disposé, je n'ai pu obtenir des sons que par la rentrée de l'air dans le tonneau, rentrée qui s'effectuait par aspiration à travers le tuyau lui-même. Les dimensions de la boîte en étaient-elles la cause? Je l'ai craint.

Aussi, tandis que celle que j'employais avait :

Longueur	20	centimètres.
Largeur.........	10	»
Hauteur	7	»

j'en ai fait construire une seconde ayant :

Longueur.......	30	centimètres.
Largeur	18	»
Hauteur........	15	»

Les deux ouvertures se correspondant encore sur les deux faces opposées, comme précédemment, je n'ai eu des sons que par l'aspiration de l'air. J'ai alors fermé le trou de la face inférieure et percé les boîtes sur l'une des faces laté-

rales. De cette manière, j'ai eu la satisfaction de produire des sons d'une très-grande beauté, soit par l'écoulement direct de l'air, soit par son mouvement aspiratoire.

Le choix de ce mode de production des sons a été surtout fait à cause de la facilité avec laquelle il permet de placer successivement différents tuyaux dans des conditions entièrement identiques, ce qui rend les sons tout à fait comparables entre eux.

Mesure des vibrations sonores. — Malgré la facilité avec laquelle j'ai obtenu la constance des sons, j'ai adopté un moyen rapide d'en apprécier la hauteur. Je me suis servi du sonomètre, et, en général, je n'ai donné que les longueurs de corde qui ont servi à les reproduire. Quoique l'oreille saisisse parfaitement l'unisson, j'ai reconnu combien il est souvent difficile de distinguer les octaves; aussi je ne crois pas les tableaux de mes observations entièrement exempts de ce genre d'erreurs.

La méthode des battements m'a été du plus grand secours.

Dulong, dans ses recherches sur la chaleur spécifique des gaz ([1]) aima mieux se servir de la sirène; mais depuis que M. Wertheim ([2]) a démontré par un très-grand nombre d'expériences que l'erreur que l'on commet, en général, avec le sonomètre est moindre que le centième du nombre de vibrations observées, je ne crois pas que les physiciens aient fait usage de la sirène pour une série plus ou moins nombreuse d'expériences.

Du reste, quand j'ai voulu connaître le nombre absolu des vibrations correspondant à un son déterminé, j'ai pris la longueur de corde correspondant au *la* du diapason normal ou bien encore aux sons produits par une série de

---

([1]) *Recherches sur la chaleur spécifique des fluides élastiques;* par Dulong (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLI, p. 113).

([2]) *Mémoire sur la vitesse du son dans les liquides;* par M. G. Wertheim (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIII, p. 434).

tuyaux sortant des ateliers de M. Cavalié-Coll et dont le le nombre de vibrations avait été déterminé par cet habile constructeur lui-même.

J'ai trouvé que la longueur de corde donnant le son du diapason normal (870 vibrations) était de 494 millimètres à 12 degrés, et que la longueur de corde vibrant à l'unisson avec le tuyau marqué 1034,6 *vibrations* était de 416 millimètres. Or il y a un très-grand accord entre ces deux résultats.

Tuyaux sonores employés. — J'ai enfin expérimenté sur un grand nombre de tuyaux coniques ou cylindriques en zinc. Voici leurs dimensions :

Tuyau.	Conique ou cylindrique.	Longueur.	Diamètre aux extrémités.
(*a*)	Cylindrique.	60^c	3^c
(*b*)	Conique.	60	3 et 6^c
(*c*)	Id.	60	3 et 9
(*d*)	Id.	60	3 et 12
(*e*)	Id.	60	3 et 30
(*f*)	Id.	60	1 et 6
(*g*)	Cylindrique.	60	6
(*h*)	Id.	40	3
(*i*)	Conique.	40	3 et 6
(*j*)	Id.	40	3 et 8
(*k*)	Cylindrique.	20	2,5
(*l*)	Conique.	20	2,5 et 2
(*m*)	Cylindrique.	12	2

Remarque. — J'ai fait construire, en outre, une seconde série de tuyaux tout pareils, mais fendus longitudinalement, ainsi que je l'indiquerai plus loin. Ce sont ceux qui m'ont particulièrement servi à déterminer les nœuds et les ventres.

Nouveau procédé de détermination des nœuds et des ventres.

Plusieurs physiciens se sont occupés de déterminer expérimentalement la position des nœuds et des ventres dans les tuyaux sonores de forme cylindrique.

D. Bernoulli a indiqué [1] pour trouver les nœuds un procédé fort ingénieux, qui consiste, on le sait, à enfoncer un piston dans le tube sonore jusqu'à ce que celui-ci rende le même son que lorsqu'il était ouvert. Dulong s'en est servi [2] comme d'nn moyen précis de mesurer la longueur de l'onde sonore. Enfin, tout récemment encore, M. Grippon en a fait aussi usage [3]; seulement, à cause de la forme de ses tuyaux, ce n'est plus en y enfonçant un piston, mais en y faisant monter de l'eau qu'il est arrivé aux surfaces nodales.

Pour avoir les ventres, D. Bernoulli a encore inventé la méthode suivant laquelle, à l'aide d'ouvertures pratiquées dans les parois du tuyau, on cherche les points de la colonne où l'air conserve la pression extérieure.

Trouvant que les procédés de D. Bernoulli n'étaient que des moyens indirects de savoir ce qui se passe dans les colonnes vibrantes, Savart a préféré l'emploi d'une petite membrane tendue sur un anneau, recouverte de sable et suspendue comme un plateau de balance. Cette membrane, que l'on descend peu à peu dans le tuyau sonore, vibre en traversant les ventres et reste fixe quand elle arrive aux nœuds.

Masson, à son tour, n'a pas eu grande confiance dans le procédé de Savart. Il a craint l'influence des vibrations

---

[1] Mémoire déjà cité.

[2] *Recherches sur la chaleur spécifique des fluides élastiques* (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1869, p. 113).

[3] *Recherches sur les tuyaux d'orgue dits* à cheminée (*Annales scientifiques de l'École Normale*, t. II, année 1865).

de la membrane sur le son de l'embouchure et son action sur l'écoulement de l'air. D'un autre côté, il a attribué à la méthode du piston de D. Bernoulli la cause de bien des erreurs dans l'étude qui avait été faite des vibrations de l'air; selon lui, le piston, qui change le volume du gaz mis en vibration, modifie les conditions de l'ébranlement initial. Aussi, ne trouvant pas de moyen convenable pour déterminer les nœuds, Masson n'a basé sa théorie des tuyaux sonores que sur la position des ventres, qu'il a trouvés en pratiquant des ouvertures dans les parois de ses tuyaux, selon le procédé de D. Bernoulli.

Mon travail étant tout tracé d'avance, je ne pouvais, comme l'avait fait Masson, reléguer au second plan la détermination des surfaces nodales. L'accord entre l'expérience et la théorie me paraissait, au contraire, pour la vérification des lois relatives à la position des nœuds dans les tuyaux coniques, plus propre à justifier les hypothèses sur lesquelles repose l'analyse de M. Duhamel. En effet, ainsi qu'on le verra plus loin, les nœuds y sont théoriquement à des distances incommensurables et *qui varient avec l'évasement des tuyaux,* tandis que les ventres y sont équidistants, absolument comme dans les tuyaux cylindriques.

D'ailleurs les procédés de Bernoulli et de Savart eussent été difficilement applicables à des tuyaux opaques, ou de forme conique, et le plus souvent fermés par leurs bouts. De là des recherches qui m'ont conduit, pour déterminer la position des nœuds et des ventres, au procédé simple, rapide et précis que je vais décrire.

Pendant le cours de mes premières expériences, ayant souvent eu l'occasion de tenir moi-même, sur les orifices sonores, les tuyaux que je voulais faire résonner, leurs vibrations intérieures s'étaient transmises à ma main, à travers la paroi, avec une force qui m'avait presque toujours permis de suivre, en parcourant le tuyau, les varia-

tions de leur intensité aux différentes hauteurs de la colonne. J'eus alors la pensée que je pourrais, en étudiant le mouvement de la paroi, juger des mouvements du gaz intérieur.

Je fis donc construire des tuyaux portant une fente longitudinale de 5 à 10 millimètres de large; puis j'y collai une lame de papier végétal que je m'appliquai d'abord à tendre très-uniformément, mais qui, dans cet état, ne me rendit pas de grands services. Avant que la colle soit sèche, je cherche, au contraire, aujourd'hui, en promenant mon doigt sur la rainure ou y appuyant un tube de verre, à former un petit canal régulier dans lequel je mets ensuite du sable fin. Le tuyau sonore est placé le plus horizontalement possible, sur deux supports, et je le fais vibrer en produisant à l'une de ses extrémités un son qu'il soit susceptible de renforcer. Le sable s'agite alors sur toute l'étendue de la rainure, sauf en quelques points où il semble d'abord rester immobile; en y regardant de près, on le voit cheminer en sens inverse de chaque côté de ces points fixes, si bien que la membrane finit par y être à nu. Pour un son parfaitement constant, on peut assister à la séparation des deux derniers grains de sable qui marquent la position de chaque nœud, et le phénomène se produit avec une netteté et une rapidité d'autant plus grandes que le son choisi est mieux renforcé.

J'estime que ce procédé permet de déterminer la position des nœuds à moins de $\frac{1}{2}$ millimètre près.

Quant à la position des ventres, elle correspond aux points de la membrane où le sable a le mouvement le plus vif et le plus désordonné. On ne peut l'avoir avec autant de précision que celle des nœuds. Je considère néanmoins ma méthode comme tout aussi exacte sous ce rapport que celles de Savart et de Masson. Voici, en effet, l'expérience que j'ai faite en opérant comme ce dernier physicien : voulant déterminer la position d'un ventre dans le tuyau (c),

de 60 centimètres de long, j'y ai pratiqué, à des distances de 2 centimètres et vers la position probable du ventre, cinq ouvertures oblongues d'une grande étendue, et que j'ai fermées ensuite en y collant du papier très-épais; le son restant le même pendant que j'ouvrais l'une quelconque des trois ouvertures moyennes, mon erreur pouvait s'élever à plusieurs centimètres.

Je ne me suis, du reste, pas arrêté à l'objection que mes tuyaux ne vibrent qu'indirectement et en renforçant le son d'un instrument voisin. Selon les idées de Savart, cette manière d'analyser les sons d'un tuyau sonore serait préférable à celle qui consiste à les emboucher directement, car, dans ce dernier cas, il entre constamment par l'embouchure un courant de gaz qui vient nécessairement troubler les phénomènes naturels intérieurs.

Ma méthode a d'ailleurs une grande analogie avec celle que vient d'employer l'habile constructeur M. Rudolph Kœnig pour noter la valeur musicale des voyelles; il parle, et différents diapasons placés devant sa bouche ont leurs sons successivement renforcés. Je ne vois dans ces expériences délicates qu'une consécration de la méthode que j'ai employée.

Il me faut cependant avouer que mon procédé paraît en contradiction absolue avec ce qui se passe dans le tuyau à flammes manométriques, encore inventé par M. Kœnig. Ayant effectivement posé ce tuyau sur un plan horizontal, j'y ai introduit du sable que j'ai fait arriver sur les membranes des nœuds et des ventres; puis, faisant résonner le tuyau, j'ai pu voir le sable danser aux nœuds et rester relativement immobile aux ventres. C'est le contraire de ce qui se passe au dehors sur les membranes longitudinales de mes tuyaux. Des faits aussi constants ne peuvent recevoir qu'une explication, en harmonie, du reste, avec le mouvement vibratoire des colonnes gazeuses, c'est qu'aux dilatations et aux contractions du

dedans correspondent des phénomènes inverses au dehors. De là, le mouvement désordonné de mon sable aux ventres et son mouvement longitudinal en deux sens différents aux nœuds.

J'ajoute qu'au moment de refaire mes expériences au laboratoire des Hautes Études placé sous la direction de M. Jamin, n'ayant eu qu'une soufflerie peu constante, j'ai eu de la peine à me servir de ma méthode avec un plein succès; au lieu de tuyaux d'orgue semblables à ceux que j'avais employés à Clermont-Ferrand pour faire vibrer mes colonnes gazeuses, il m'a fallu recourir à des anches, fabriquées tout exprès par le très-habile et très-obligeant M. Cavalié-Coll; elles ont communiqué à l'air de mes tuyaux un mouvement plus énergique que des tuyaux d'orgue ordinaires, ce qui a suffi pour redonner à ma méthode toute sa netteté.

Il me semble enfin utile de noter qu'ayant entrepris à la Sorbonne un nouveau travail sur le même sujet, les résultats, que j'ai obtenus jusqu'ici par un procédé analogue à celui de M. Grippon, me paraissent concorder entièrement avec ceux qui sont consignés dans le présent Mémoire.

II.

DÉVELOPPEMENT DES CALCULS DE M. DUHAMEL.

Je pourrais, je devrais peut-être en ce moment renvoyer le lecteur au remarquable Mémoire de l'illustre M. Duhamel, me contentant d'indiquer comment j'ai résolu certaines équations transcendantes et réduit en nombres les formules dont je me suis proposé la vérification expérimentale.

Mais ne sera-t-il pas plus commode de trouver dans mon travail même le développement analytique complet des points que je me propose de traiter? Il me le semble.

Aussi, sans reprendre les calculs dans toute leur généralité, me suffira-t-il de montrer succinctement comment l'analyse mathématique des vibrations des gaz dans les tuyaux coniques se déduit des formules générales de l'Hydrodynamique, de donner cette analyse pour les tuyaux coniques ouverts par les deux bouts, et pour les tuyaux ouverts d'un côté et fermés de l'autre, les seuls pour lesquels j'ai cru pouvoir entreprendre mes vérifications expérimentales; enfin d'appliquer à mes tuyaux particuliers les formules auxquelles je serai théoriquement conduit [1].

On trouve dans l'Hydrodynamique cette première équation

$$(1) \qquad \frac{d^2\varphi}{dt^2} = a^2\left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2}\right),$$

dans laquelle $a = \sqrt{\frac{g\mathrm{H}\gamma}{\mathrm{D}}}$ représente la vitesse du son ou du mouvement.

La condensation positive ou négative est $s = -\frac{1}{a^2}\frac{d\varphi}{dt}$.

Pour appliquer l'équation (1) aux tuyaux coniques, on commence par transformer les coordonnées rectangulaires en coordonnées sphériques, et l'on obtient l'équation

$$(2) \quad \frac{d^2\varphi}{dt^2} = a^2\left(\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{1}{r^2}\frac{d^2\varphi}{d\theta^2} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{d^2\varphi}{d\omega^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} + \frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{d\varphi}{d\theta}\right).$$

Maintenant, si l'on ne considère le mouvement des molécules des gaz que dans le sens des rayons partant du sommet du cône droit à base circulaire dont une portion

---

[1] Je n'entreprendrai toutefois ce développement qu'après avoir exprimé toute ma reconnaissance à M. Bourget, le savant directeur de l'école préparatoire de Sainte-Barbe, qui m'a prodigué ses conseils et ses encouragements. Auteur de Mémoires remarquables sur les vibrations des membranes, passionné pour les questions d'acoustique mathématique, M. Bourget venait souvent assister à mes expériences au laboratoire de la Faculté de Clermont-Ferrand; c'était pour mes résultats nouveaux un contrôle précieux, qui affermissait mes pas dans la voie que je m'étais tracée.

finie quelconque forme le tuyau conique, φ ne dépend que de r, et l'équation (2) devient

$$(3)\qquad \frac{d^2\varphi}{dt^2} = a^2\left(\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}\right).$$

Ici, tous les points d'une même calotte ont le même mouvement dans le sens de la longueur. Quant au mouvement dans le sens perpendiculaire, M. Duhamel a démontré qu'il n'a pas lieu dans les cas ordinaires. Il a cependant indiqué la solution complète du problème, en supposant l'ébranlement symétrique autour de l'axe du tuyau. Nous nous en tiendrons à l'hypothèse que comporte l'équation (3).

Multipliant les deux membres de cette équation par r, il vient

$$(4)\qquad r\frac{d^2\varphi}{dt^2} = a^2\left(r\frac{d^2\varphi}{dr^2} + 2\frac{d\varphi}{dr}\right).$$

Or la dérivée de $r\varphi$ par rapport à r donne

$$\frac{d(r\varphi)}{dr} = \frac{rd\varphi}{dr} + \varphi,$$

et la dérivée seconde

$$\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = r\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{d\varphi}{dr} + \frac{d\varphi}{dr};$$

et, comme ce dernier membre égale la parenthèse de l'équation (4), on a, en faisant entrer r sous le signe dans le premier membre de cette équation,

$$(5)\qquad \frac{d^2(r\varphi)}{dt^2} = a^2\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2}.$$

Telle est l'équation du mouvement qui a servi de point de départ à M. Duhamel dans le Chapitre XX, relatif au tuyau conique ouvert par les deux bouts.

En intégrant cette équation différentielle, on doit chercher à remplir les conditions physiques du problème, c'est-à-dire chercher des mouvements vibratoires remplissant

ces conditions et correspondant à un état initial simple. La superposition de ces mouvements simples constituera le mouvement général.

Faisons $r\varphi = \mathrm{TR}$, T étant fonction de t seulement et R fonction de r seulement; on tire de l'équation (5)

$$\frac{d^2(r\varphi)}{dt^2} = \mathrm{R}\frac{d^2\mathrm{T}}{dt^2} \quad \text{et} \quad \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = \mathrm{T}\frac{d^2\mathrm{R}}{dr^2}.$$

Substituons ces valeurs dans l'équation (5), il vient

$$\mathrm{R}\frac{d^2\mathrm{T}}{dt^2} = a^2\mathrm{T}\frac{d^2\mathrm{R}}{dr^2},$$

ou, en divisant par RT,

$$\frac{1}{\mathrm{T}}\frac{d^2\mathrm{T}}{dt^2} = a^2\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{d^2\mathrm{R}}{dr^2}.$$

Mais $\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{d^2\mathrm{R}}{dr^2}$ est indépendant de t; il est donc constant, et on peut le faire égal à $-m^2$. Alors

$$\frac{1}{\mathrm{T}}\frac{d^2\mathrm{T}}{dt^2} = -a^2m^2,$$

et T et R doivent satisfaire aux équations différentielles

$$\frac{d^2\mathrm{T}}{dt^2} + a^2m^2\mathrm{T} = 0,$$

$$\frac{d^2\mathrm{R}}{dr^2} + m^2\mathrm{R} = 0.$$

Si m^2 eût été une quantité négative, T serait exprimé en exponentielles, et par suite φ aurait indéfiniment augmenté avec le temps, ce qui est incompatible avec l'expérience. Mais il est positif, et T est donné par l'intégrale générale de la première de ces deux équations :

$$\mathrm{T} = \mathrm{A}\sin amt + \mathrm{B}\cos amt.$$

De même

$$\mathrm{R} = \mathrm{C}\sin mr + \mathrm{H}\cos mr.$$

En faisant leur produit,

$$TR = r\varphi = (A \sin amt + B \cos amt)(C \sin mr + H \cos mr),$$

ou, en changeant la forme,

$$r\varphi = (CA \sin amt + CB \cos amt)\left(\sin mr + \frac{H}{C} \cos mr\right).$$

Il n'y a donc que trois constantes arbitraires, et l'on peut écrire d'une manière générale

$$(6) \qquad r\varphi = (A \sin amt + B \cos amt)(\sin mr + C \cos mr).$$

Cette équation est relative à un tuyau conique quelconque. Il ne nous reste qu'à l'appliquer aux trois tuyaux particuliers que nous nous proposons d'étudier expérimentalement.

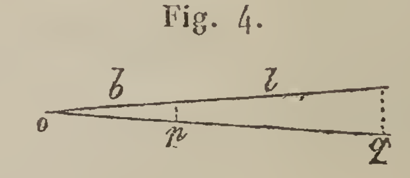
Tuyau conique ouvert par les deux bouts.

Soit le tuyau conique pq, ouvert en p et en q (*fig.* 4);

$$op = b \quad \text{et} \quad pq = l.$$

Aux points p et q, c'est-à-dire pour $r = b$ et $r = b + l$, la condensation est nulle, ou $-\frac{1}{a^2}\frac{d\varphi}{dt} = 0$, quel que soit t.

Fig. 4.



Il faut pour cela que, dans l'équation (6), le second facteur soit nul aux extrémités du tuyau; d'où

$$\sin mb + C \cos mb = 0$$

et

$$\sin m(b + l) + C \cos m(b + l) = 0.$$

Ces deux équations déterminent m et C. Éliminons c, il vient

$$\sin ml = 0,$$

Par suite, $ml = K\pi$ et $m = \frac{K\pi}{l}$, K étant égal à 0, 1, 2,...
On en déduit encore

$$C = -\frac{\sin\frac{bK\pi}{l}}{\cos\frac{bK\pi}{l}};$$

et, en substituant cette valeur dans l'équation (6), nous obtenons la solution particulière

$$r\varphi = (A\sin amt + B\cos amt)\left(\sin mr - \frac{\sin\frac{bK\pi}{l}}{\cos\frac{bK\pi}{l}}\cos mr\right),$$

ou

$$r\varphi = (A'\sin amt + B'\cos amt)\sin\left(mr - \frac{bK\pi}{l}\right),$$

et, en remplaçant m par sa valeur,

$$(7)\qquad r\varphi = \left(A'\sin\frac{ak\pi t}{l} + B'\cos\frac{ak\pi t}{l}\right)\sin\frac{k\pi}{l}(r - b).$$

C'est la formule générale du mouvement simple dont la superposition donne le mouvement général. Alors nous n'avons à nous préoccuper que des mouvements compris dans cette formule.

Examinons les propriétés de ce mouvement simple :

1° φ est périodique, et, par suite, $\frac{d\varphi}{dr}$, temps de la période, est donné par

$$\frac{ak\pi\mathfrak{T}}{l} = 2\pi,$$

d'où

$$\mathfrak{T} = \frac{ak}{2l}.$$

Pour avoir le nombre de pulsations, il faut écrire

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{\mathfrak{T}} = \frac{2l}{ak},$$

et, comme $k = 0, 1, 2, \ldots$, le nombre de sons possibles est

$$\mathfrak{N} = \frac{a}{2l}, \quad 2\,\frac{2l}{a}, \quad 3\,\frac{2l}{a}, \ldots.$$

On en tire cette triple conséquence :

Le son rendu par un tuyau conique est le même que pour un tuyau cylindrique de même longueur;

Le son fondamental a pour mesure $\mathfrak{N} = \frac{a}{2l}$;

Il y a la série des harmoniques ordinaires, comme dans les tuyaux cylindriques.

2° *Ventres.* Ce sont les points où la condensation est nulle.

Or, on tire de l'équation (7),

$$\frac{d\varphi}{dt} = \left(A\,\frac{ak\pi}{l}\cos\frac{ak\pi t}{l} - B\,\frac{ak\pi}{l}\sin\frac{ak\pi t}{l} \right) \frac{\sin\frac{k\pi}{l}(r-b)}{r}.$$

Au ventre, où cette quantité doit toujours être nulle,

$$\frac{\sin\frac{k\pi}{l}(r-b)}{r} = 0;$$

par suite, l'arc

$$\frac{k\pi}{l}(r-b) = i\pi,$$

un nombre entier de fois π. On en tire

$$r = b + \frac{i}{k}\,l.$$

Alors

Pour $k = 1$, $r_1 = b$, $r_2 = b + l$,

Pour $k = 2$, $r_1 = b$, $r_2 = b + \frac{l}{2}$, $r_3 = b + l$,

Pour $k = 3$, $r_1 = b$, $r_2 = b + \frac{l}{3}$, $r_3 = b + \frac{2l}{3}$, $r_4 = b + l$,

....

Cela prouve que *les ventres sont équidistants.*

3° *Nœuds.* Ce sont les points où la vitesse $V = \frac{d\varphi}{dr}$ est nulle. Or

$$\frac{d\varphi}{dr} = \left(A \sin \frac{ak\pi t}{l} + B \cos \frac{ak\pi t}{l}\right) \times \left[\frac{\frac{k\pi}{l}\cos\frac{k\pi}{l}(r-b)}{r} - \frac{\sin\frac{k\pi}{l}(r-b)}{r^2}\right],$$

et, comme cette vitesse est nulle, le second facteur du second membre de l'équation est nul. De

$$\frac{\frac{k\pi}{l}\cos\frac{k\pi}{l}(r-b)}{r} - \frac{\sin\frac{k\pi}{l}(r-b)}{r^2} = 0,$$

on tire

(8) $$\operatorname{tang}\frac{k\pi}{l}(r-b) = \frac{k\pi}{l}r,$$

et cette équation transcendante fait connaître la position des nœuds pour chaque valeur de k.

Il en résulte que *les nœuds ne sont pas équidistants comme dans les tuyaux cylindriques.*

Résolution de l'équation transcendante

$$\operatorname{tang}\frac{k\pi}{l}(r-b) = \frac{k\pi}{l}r.$$

Faisons

$$\frac{k\pi}{l}(r-b) = x,$$

d'où

$$r = b + \frac{lx}{k\pi};$$

alors

$$\operatorname{tang} x = \frac{bk\pi}{l} + x.$$

Posons

$$y = \operatorname{tang} x,$$

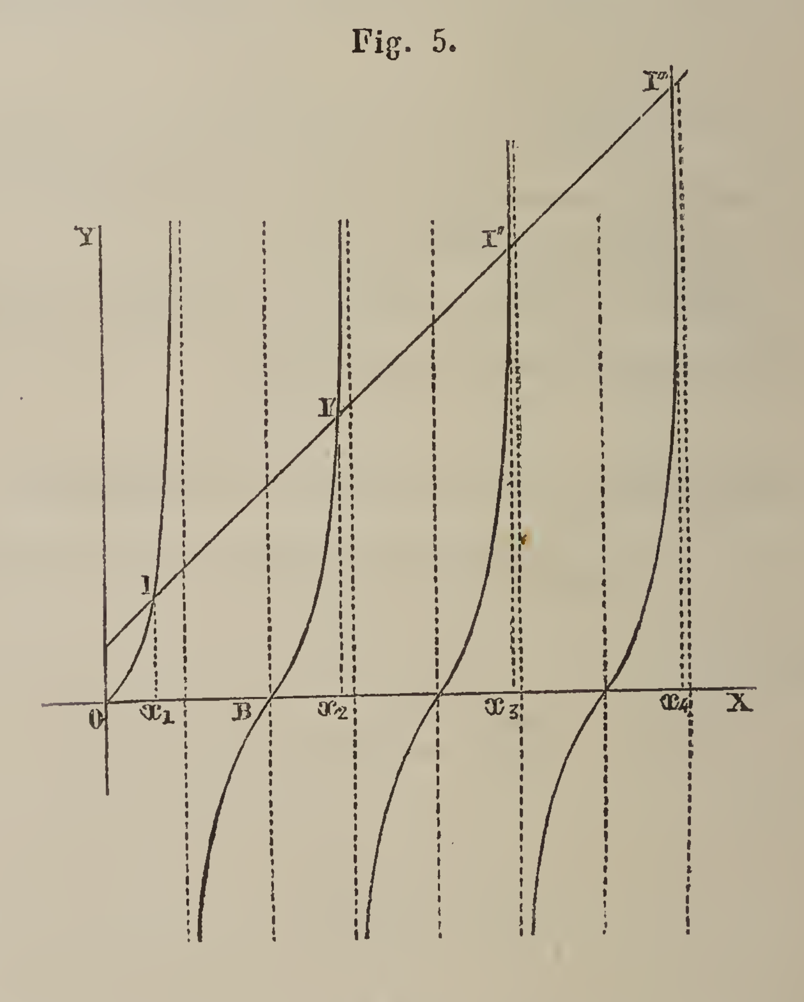
$$y = \frac{bk\pi}{l} + x,$$

et résolvons ces deux équations par la méthode graphique. La première équation représente une courbe dans laquelle, pour $x = 0$, $y = 0$; pour $x = \frac{\pi}{2}$, $y = \infty$; pour $x = \pi$, $y = 0$; et ainsi de suite; la deuxième représente une droite parallèle à la bissectrice et dans laquelle, pour $x = 0$,

$$y = \frac{bk\pi}{l}.$$

Les points de rencontre I, I′, ... (*fig.* 5) de la droite et

Fig. 5.



de la courbe correspondent aux abscisses x_1, x_2, ... qui satisfont à l'équation transcendante (8), et dont les valeurs,

substituées à x dans $r = b + \frac{lx}{k\pi}$, déterminent la position des nœuds.

Il est à remarquer qu'on ne prend que les valeurs de r inférieures à $b + l$, et que les différences $(x_2 - x_1)$, $(x_3 - x_2)$,... deviennent peu à peu très-sensiblement égales à π.

En donnant à k les valeurs 1, 2, 3,..., j'ai trouvé différentes séries de valeurs pour les nœuds.

Cette méthode graphique offre cependant de graves inconvénients; si l'on donne à OB une longueur de $\frac{314}{10}$ de millimètre, la moindre déviation de la courbe, de sa vraie direction, entraîne une grande erreur dans l'évaluation des racines; si la construction se fait sur une plus grande échelle, si OB égale 314 millimètres, par exemple, l'épure prend des dimensions considérables, et il est très-difficile d'avoir une courbe bien régulière. De là des erreurs que j'ai tâché d'affaiblir le plus possible en apportant le plus grand soin dans mon tracé, auquel j'ai donné les proportions énormes que je viens d'indiquer.

Mais pour la plupart des équations analogues que j'ai eues encore à résoudre, il m'a paru plus exact et plus rapide d'opérer de manière à n'avoir recours à aucun tracé graphique : la *Table des lignes trigonométriques naturelles avec l'évaluation des arcs en parties du rayon*, de M. Hoüel (*Tables de logarithmes*, p. 86, 1re édition), m'en a donné immédiatement les diverses racines. Il m'a suffi de prendre les diverses valeurs de l'arc qui, additionné des valeurs successives de $\frac{bk\pi}{l}$, ont égalé les valeurs correspondantes des tangentes. Je les ai trouvées sans beaucoup de tâtonnements; et, comme d'ailleurs deux arcs consécutifs diffèrent entre eux dans ces tables, de moins de 0,02 du rayon, mon erreur a dû être moindre qu'un millimètre à l'échelle que j'avais adoptée dans mon tracé graphique.

Tuyau conique ouvert par la base la plus large et fermé par l'autre.

Il résulte de la forme du tuyau que

$$\frac{d\varphi}{dr} = 0 \quad \text{pour} \quad r = b,$$

et

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0 \quad \text{pour} \quad r = b + l.$$

Or on tire de l'équation (6),

$$\frac{d\varphi}{dr} = (\mathrm{A} \sin amt + \mathrm{B} \cos amt)$$
$$\times \left(\frac{mr \cos mr - \mathrm{C} mr \sin mr - \sin mr - \mathrm{C} \cos mr}{r^2} \right),$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = (\mathrm{A}\, am \cos amt - \mathrm{B}\, am \cos amt \left(\frac{\sin mr + \mathrm{C} \cos mr}{r} \right).$$

Les seconds facteurs doivent donc être nuls, et l'on a, à cause de $r = b$ dans la première équation, et $r = (b + l)$ dans la seconde,

$$mb \cos mb - \mathrm{C} mb \sin mb - \sin mb - \mathrm{C} \cos mb = 0,$$

et

$$\sin m(b + l) + \mathrm{C} \cos m(b + l) = 0.$$

En éliminant C, il vient d'abord

(9) $$\operatorname{tang} ml = - mb,$$

équation qui détermine une infinité de valeurs pour m; puis

$$\mathrm{C} = - \frac{\sin m(b + l)}{\cos m(b + l)} = - \operatorname{tang} m(b + l).$$

A chaque valeur de m correspondra une valeur de C. L'équation (9) a été d'ailleurs résolue comme je l'ai indiqué à propos de l'équation (8).

Propriétés du mouvement.

1° Le mouvement est périodique et le temps de la période est donné par

$$am\mathfrak{T} = 2\pi, \quad \text{d'où} \quad \mathfrak{T} = \frac{2\pi}{am}.$$

Le nombre des pulsations est alors

$$\frac{1}{\mathfrak{T}} = \mathfrak{N} = \frac{am}{2\pi} = \frac{a}{2\pi} m.$$

Les valeurs de m déterminent donc la valeur des sons.

2° *Ventres.* Ils correspondent aux valeurs de r pour lesquelles $\frac{d\varphi}{dt} = 0$. Or

$$\frac{d\varphi}{dt} = (\text{A}am\cos amt - \text{B}am\sin amt)\left(\frac{\sin mr + \text{C}\cos mr}{r}\right);$$

le second facteur du second membre de cette équation est donc nul; d'où

$$\sin mr + \text{C}\cos mr = 0,$$

équation qui donne les valeurs de r correspondant aux ventres.

Soit μ la valeur de m correspondant à un son déterminé; alors

$$\sin\mu r + \text{C}\cos\mu r = 0.$$

En y remplaçant C par sa valeur, on en déduit

$$\sin\mu(r - b - l) = 0,$$

par suite

$$\mu(r - b - l) = i\pi \quad \text{et} \quad r = b + l + \frac{i\pi}{\mu},$$

i étant un nombre entier positif ou négatif. Ici nous devons le prendre négatif parce que r est toujours moindre que $(b + l)$.

Les rayons correspondants aux différents ventres sont donc

$$r_1 = b + l \qquad \text{pour} \quad i = 0,$$

$$r_2 = b + l - \frac{\pi}{\mu} \qquad \text{pour} \quad i = 2,$$

$$r_3 = b + l - \frac{2\pi}{\mu} \qquad \text{pour} \quad i = 2,$$

. . . . ,

r devant être toujours plus grand que b.

Conclusion physique. — Les ventres sont équidistants à partir de l'ouverture, qui est elle-même un ventre, et leur position dépend de μ *ou du son.*

3° *Nœuds.* Il faut trouver les valeurs de r pour lesquelles $\frac{d\varphi}{dr} = 0$.

Or

$$\frac{d\varphi}{dr} = (\text{A} \sin amt + \text{B} \cos amt)$$
$$\times \left(\frac{mr \cos mr - \text{C}mr \sin mr - \sin mr - \text{C} \cos mr}{r^2} \right),$$

d'où

$$mr \cos mr - \sin mr = \text{C}(mr \sin mr + \cos mr).$$

Remplaçons m par μ correspondant à un son déterminé, et C par sa valeur ; nous en déduirons

$$\mu r \cos \mu (r - b - l) - \sin \mu (r - b - l) = 0,$$

et, en changeant le signe de l'arc,

$$\mu r \cos \mu (b + l - r) + \sin \mu (b + l - r) = 0;$$

d'où

$$\text{tang}\, \mu (b + l - r) = - \mu r.$$

Nous avons indiqué la solution de cette équation transcendante ; *elle prouve que les nœuds ne sont pas équidistants.*

Tuyau conique ouvert par sa base la plus petite et fermé par l'autre.

Dans ce cas nous aurons

$$\frac{d\varphi}{dr} = 0 \quad \text{pour} \quad r = b + l,$$

et

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0 \quad \text{pour} \quad r = b.$$

Des valeurs de $\frac{d\varphi}{dr}$ et de $\frac{d\varphi}{dt}$ que nous avons déjà données, il résulte

$$m(b+l)\cos m(b+l) - Cm(b+l)\sin m(b+l) \\ - \sin m(b+l) - C\cos m(b+l) = 0,$$

et

$$\sin mb + C\cos mb = 0.$$

Par l'élimination de C, on trouve

$$\operatorname{tang} ml = m(b+l),$$

équation transcendante qui donne une infinité de racines pour m, et

$$C = -\frac{\sin mb}{\cos mb} = -\operatorname{tang} mb.$$

A chaque valeur de m correspondent un son et une valeur de C.

Propriétés du mouvement.

1° Il est périodique, et le temps de la période est donné par

$$am\mathfrak{T} = 2\pi,$$

d'où

$$\mathfrak{T} = \frac{2\pi}{am};$$

alors le nombre des pulsations

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{\mathfrak{T}} = \frac{a}{2\pi} m.$$

Nous avons donc ici des sons incommensurables pour harmoniques du tuyau.

2° *Ventres.*

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0;$$

d'où

$$\sin mr + C \cos mr = 0.$$

Si μ est la valeur correspondante d'un son, et si nous remplaçons C par sa valeur, nous arrivons à

$$\sin \mu (r - b) = 0;$$

alors $\mu(r - b) = i\pi$, i étant un nombre entier quelconque et pouvant être nul ; on en tire

$$r_1 = b \qquad \text{pour} \quad i = 0,$$

$$r_2 = b + \frac{\pi}{\mu} \quad \text{pour} \quad i = 1,$$

. . . . ;

r doit toujours être plus petit que $(b + l)$.

Les ventres sont donc équidistants et dépendants de m.

3° *Nœuds.*

$$\frac{d\varphi}{dr} = 0.$$

Or

$$\frac{d\varphi}{dr} = (A \sin amt + B \cos amt) \times \left(\frac{mr \cos mr - Cmr \sin mr - \sin mr - C \cos mr}{r^2} \right),$$

d'où

$$mr \cos mr - Cmr \sin mr - \sin mr - C \cos mr = 0.$$

En prenant un son μ, et remplaçant C par sa valeur, on

arrive à

$$\tan g \mu (r - b) = \mu r.$$

C'est l'équation qui donne les nœuds.

III.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DES LOIS DONNÉES PAR L'ANALYSE MATHÉMATIQUE.

LOIS RELATIVES AUX TUYAUX CONIQUES OUVERTS PAR LES DEUX BOUTS.

PREMIÈRE LOI. — *Le son rendu par un tuyau conique est le même que pour un tuyau cylindrique de même longueur.*

Cette loi a été déjà vérifiée et trouvée exacte par D. Bernoulli. L'emploi des orifices sonores de Masson m'a paru cependant si commode pour faire successivement résonner des tuyaux différents placés dans des circonstances tout à fait identiques, que j'ai procédé à de nouvelles recherches sur le même sujet.

J'ai pris d'abord les deux tuyaux (*b*), (*d*), et les plaçant sur un même orifice en zinc de 5 millimètres de diamètre, j'ai successivement analysé leurs sons. J'ai pris ensuite les quatre tubes (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) de même longueur, et je les ai encore placés l'un après l'autre, par leur petit bout de 3 centimètres de diamètre, sur une même plaque en bois percée d'un orifice de 9 millimètres de diamètre, et que je savais capable de faire résonner tous ces tuyaux.

Il en est résulté les sons que je rapporte dans les tableaux suivants :

Série I.

NATURE et épaisseur de la plaque.	DIAMÈTRE de l'orifice.	TUYAU.	COURANT direct ou aspiration de l'air.	PRESSION.	LONGUEUR de corde du sonomètre.	NOTE.	REMARQUES.
Disque en zinc.			CD	17	282	sol$_2$	J'ai obtenu d'autres sons, mais ce sont les plus remarquables par leur durée et leur intensité.
				21	211	ut$_3$	
				27	206		
				30	166	mi$_3$	
				52	138	sol$_3$	
5^{mm}	5^{mm}	(*b*)		95	101	ut$_4$	
			A	18	282	sol$_2$	
				20	280		
				26	206	ut$_3$	
				30	204		
				42	102	ut$_4$	
Disque en zinc.			CD	17	279	sol$_2$	Sifflem. qui rend difficile l'appréciation des sons.
				20	226	ut$_3$	
				23	208		
				31	202		
				35	102	ut$_4$	
5^{mm}	5^{mm}	(*d*)		60	74	fa♯$_4$	
			A	19	405	ut$_2$	
				24	214	ut$_3$	
				36	195		
				40	166	mi$_3$	
Plaque en bois.			CD	27	860	ut$_1$	
				31	857		
				36	850		
				70 à 85	287	sol$_2$	
9^{mm}	9^{mm}	(*b*)		90	450	ut$_2$	Ce sont les limites du son.
				140	430		
			A	40	886	ut$_1$	
				70 à 95	283	sol$_2$	
				100 à 150	423	ut$_2$	

NATURE et épaisseur de la plaque.	DIAMÈTRE de l'orifice.	TUYAU.	COURANT direct ou aspiration de l'air.	PRESSION.	LONGUEUR de corde du sonomètre.	NOTE.	REMARQUES.
Plaque en bois. 9^{mm}	9^{mm}	(*d*)	CD	30	849	ut_1	
				60	105	ut_4	
				90	423	ut_2	
			A	41	844	ut_1	Son très-beau et très-constant; les autres ont été obtenus difficilement.
				80	280	sol_2	
				140	422	ut_2	
Plaque en bois. 9^{mm}	9^{mm}	(*c*)	CD	70	872	ut_1	
				80	862		
				89	856		
				100	851		
				250	285	sol_2	
			A	80	219	ut_3	
				100	436	ut_2	
				120	431		
				225	169	mi_3	
Plaque en bois. 9^{mm}	9^{mm}	(*a*)	A	29	889	ut_1	
				40	880		
				80	142	sol_3	
				120	442	ut_2	Est produit de 100 à 120 millimètres de pression.
				200	144	sol_3	
			CD	28	872	ut_1	
				60	145	sol_3	
				70	432	ut_2	
				130	435		
Plaque en bois. 9^{mm}	....	(*e*)	CD ou A	"	"	"	Point de son.

Si l'on a égard à la variation du son qui se produit en variant la pression, les différentes observations contenues dans cette série de tableaux prouvent que, placés dans les mêmes circonstances, des tuyaux de même longueur produisent *sensiblement le même son*, quelle que soit d'ailleurs leur conicité.

Si faible que soit la nuance, on doit cependant faire remarquer que la longueur de corde du sonomètre correspondant au son fondamental est plus grande pour le tuyau cylindrique, et qu'elle va s'affaiblissant à mesure que l'évasement du tuyau grandit.

Ayant substitué à ces différents tuyaux le tube cylindrique (*g*) de même longueur, mais de 6 centimètres de diamètre, j'ai eu pour longueur de corde correspondant au son fondamental 958 millimètres. Le son a donc baissé, ce qui prouve que la loi est soumise à cette première restriction, que *les tuyaux coniques et cylindriques de même longueur doivent aussi avoir le même diamètre du côté de l'embouchure*.

Maintenant, renversant les tuyaux sur les orifices sonores, j'obtiens les résultats suivants :

Série II.

NATURE et épaisseur du disque.	DIAMÈTRE de l'orifice.	TUYAU.	COURANT direct ou aspiration de l'air.	PRESSION.	LONGUEUR de corde du sonomètre.	NOTE.	REMARQUES.
Disque en zinc.			CD	17	292	sol$_2$	
				31	215	ut$_3$	
				33	212		
				38	105	ut$_4$	
5mm	5mm	(*b*)		45	107		
				60	127	la※$_3$	
			A	20	287	sol$_2$	Ce sont les plus distincts.
				38	210	ut$_3$	
				45	143	sol$_3$	
Disque en zinc.			CD	25	295	sol$_2$	Le tuyau renversé dépasse les bords de la caisse des deux côtés.
5mm	5mm	(*d*)		60	123	la※$_3$	
				61	120		
			A	"	"	"	Il s'est produit des sons, mais la hauteur en est illisible dans mes notes.
Plaque en bois.			CD	55	960	ut$_1$	
				57	292	sol$_2$	
				85	486	ut$_2$	
9mm	....	(*b*)		95	476		
				120	112	ut$_4$	
			A	90	480	ut$_2$	
				131	109	ré$_4$	
Plaque en bois.			CD	60	989	nt$_1$	
				68	252	ut$_3$	
				70	499	ut$_2$	
				85	495		
9mm	....	(*d*)		200	127	ut^4	
			A	80	450	ut$_2$	
				110	424		
				200	217	ut$_3$	

Les sons ont ici varié dans des limites assez étendues. Les plus bas correspondent aux tuyaux les plus évasés, et il est remarquable que le son fondamental du tuyau (b), dans le deuxième tableau, soit le même que celui que j'ai trouvé pour le tuyau cylindrique (g). Ces tuyaux ont encore ici le même diamètre du côté de l'embouchure, ce qui confirme la restriction que j'avais déjà faite.

Jusqu'ici je n'avais expérimenté que sur des tuyaux d'une faible conicité; le plus évasé avait 12 centimètres de diamètre, du côté de la grande base, sur 3 centimètres du côté de la plus petite. J'en ai fait construire un d'une conicité réellement exagérée : 30 centimètres de diamètre au grand bout et, comme précédemment, 3 à l'autre et 60 centimètres de long.

De plus, au lieu de faire une étude complète de chaque tuyau, je les ai successivement placés sur un orifice sonore, de 11 millimètres de hauteur et de 10 millimètres de diamètre, percé avec soin dans du liége, et que je savais capable de les faire vibrer. J'ai eu le soin d'opérer les changements de tube avec rapidité, de sorte que, rien n'étant changé dans les conditions où se produisaient les sons, la moindre nuance devait être sensible. Outre que l'oreille a très-bien apprécié que j'obtenais constamment le même son, j'ai sans cesse produit l'unisson avec la même longueur de corde du sonomètre :

857 millimètres pour 70 millimètres de pression.

La seule remarque différentielle que j'aie pu faire, c'est que le tuyau cylindrique ne renforçait pas le son avec la même facilité que les tuyaux coniques.

Cette expérience, qui a été souvent reprise, a constamment donné le même résultat. On en doit donc conclure que la première loi est vraie, toutefois en modifiant son énoncé de la manière suivante :

Le son rendu par un tuyau conique est le même que pour un

tuyau cylindrique de même longueur, ouvert aux deux bouts comme le premier, et dont l'orifice embouché a un diamètre égal à celui du tuyau cylindrique.

DEUXIÈME LOI : *Le son fondamental a pour mesure* $n = \frac{a}{2l}$.

Je n'ai étudié jusqu'ici que les tuyaux (*a*), (*b*), (*c*), (*d*), (*e*), (*f*), (*g*), mais, désirant varier le plus possible mon expérimentation, j'ai complété ma collection par des tuyaux plus courts.

Les tuyaux non fendus (*h*), (*i*), (*j*), d'une longueur de 40 centimètres, ont été successivement placés sur deux orifices sonores de 5 millimètres d'épaisseur sur 5 millimètres de diamètre et de 6 millimètres d'épaisseur sur 7 millimètres de diamètre. Ils ont donné :

En vibrant par leur petit bout, un son fondamental moyen correspondant à 675 millimètres de la corde du sonomètre ;

Et, en vibrant par leur gros bout, un son fondamental moyen correspondant à 689 millimètres de la même corde.

Mais je dois faire observer que les valeurs particulières qui m'ont donné ces moyennes des sons fondamentaux s'en sont parfois éloignées considérablement. Le tuyau (*i*), placé sur son petit bout, m'a donné, par exemple, à lui seul, en faisant naître peu à peu la pression, un premier son fondamental correspondant à 650 et 646 millimètres de la corde du sonomètre, et plus tard, un deuxième son fondamental correspondant à 710 et 708 millimètres. Si, dans l'intervalle de ces deux sons, il s'était produit différents harmoniques, j'aurais eu la reproduction exacte des expériences de M. Wertheim, déjà citées page 9. Ce fait n'en est pas moins une confirmation de la difficulté qu'il y a à choisir le vrai son fondamental d'un tuyau sonore, et il me paraît de nature à expliquer le désaccord quelquefois

assez grand qui existe entre la hauteur expérimentale et la hauteur théorique de la plupart des harmoniques que j'ai analysés.

J'ai eu d'ailleurs une nouvelle occasion de mesurer les sons des mêmes tuyaux, fendus longitudinalement, lors de la détermination des surfaces nodales. A chaque détermination de nœud, j'ai eu le soin de noter la hauteur du son renforcé. Je rapporterai bientôt les différentes valeurs des sons que j'ai eues à noter, mais, par avance, je vais citer celles que j'ai obtenues pour les sons fondamentaux, et les placer, ainsi que les résultats donnés par l'emploi des orifices sonores, en regard de la valeur théorique $n = \frac{a}{2l}$.

Série III.

TUYAUX NON FENDUS vibrant par le petit bout.	SON FONDAMENTAL THÉORIQUE.		SON FONDAMENTAL DONNÉ PAR L'EXPÉRIENCE.	
	Nombre de vibrations.	Longueur de corde.	Nombre de vibrations.	Longueur de corde.
(*a*), (*b*), (*c*), (*d*), (*e*)	567 à 12°	757mm	501	857mm
(*h*), (*i*), (*j*)	850	505	636	675

TUYAUX MEMBRANEUX vibrant par le petit bout.	SON FONDAMENTAL THÉORIQUE.		SON FONDAMENTAL DONNÉ PAR L'EXPÉRIENCE.	
	Nombre de vibrations.	Longueur de corde.	Nombre de vibrations.	Longueur de corde.
(*a*)	567 à 12°	757	"	900, 850, 815
(*b*)	id.	757	"	900, 810, 842
(*g*)	id.	757	"	940
(*h*)	850 à 12°	505	"	660
(*i*)	id.	505	"	624
(*j*)	id.	505	"	600, 595, 612 et 600.

Il résulte du premier tableau que le son fondamental, obtenu par l'usage des orifices sonores, correspond à un nombre de vibrations inférieur à celui qu'indique la théorie. Le désaccord est plus faible pour les premiers tuyaux que pour les autres, (h), (i), (j), qui sont plus courts ; et, lors même que j'aurais pris pour le son fondamental de ces derniers tuyaux 646 millimètres, la plus faible longueur de corde qui a produit l'unisson, j'aurais 665 vibrations pour la valeur du son, au lieu de 751 que m'aurait données une variation de son proportionnelle à la variation de la longueur des tuyaux. J'attribue cet abaissement du son à l'influence du diamètre, qui est relativement plus grand dans les tuyaux les plus courts.

Il ressort aussi du second tableau que, pour faire simplement vibrer les membranes des mêmes tubes fendus longitudinalement, il m'a fallu produire des sons plus élevés et, par suite, plus voisins des sons théoriques. Néanmoins, il y a encore ici, entre la théorie et l'expérience, un désaccord très-sensible. D'après les idées de Savart et même de Dulong, au sujet des tuyaux renforçants, j'avais espéré qu'il serait beaucoup moins grand.

Enfin, en faisant vibrer les tuyaux par leur gros bout, j'ai constaté des différences plus grandes encore.

Je n'ai qu'à signaler deux faits en faveur d'un accord possible, dans certaines circonstances, entre les données de l'expérience et celles de la théorie :

En premier lieu, le tuyau (f) a donné, sur un disque sonore en zinc de 9 millimètres d'épaisseur et 7 millimètres de diamètre, et sous une pression de 16 à 25 millimètres d'eau, des sons correspondant à 740, 750 et 760 millimètres de corde, ce qui vérifie à peu près exactement $n = \frac{a}{2l}$. Il est à noter que ces sons étaient obtenus en plaçant le tuyau sonore au-dessus de l'orifice et à une certaine distance.

En second lieu, comme on le verra pages 42 et 43, j'ai très-nettement fait vibrer les membranes de mes tuyaux fendus, avec des sons infiniment plus bas que les harmoniques correspondants; par exemple, avec les sons correspondant à 550, 544, 545 et 505 millimètres de corde du sonomètre. Ces sons, qui ne sont pas les seuls que je pourrais citer, et qui ont produit chacun quatre nœuds, s'accordent très-sensiblement avec le son fondamental déduit de l'analyse mathématique.

Ma conclusion ne saurait donc être bien positive; aussi je dirai simplement :

1° *Qu'en général, le son fondamental d'un tuyau sonore est plus bas que* $n = \frac{a}{2l}$;

2° *Que ce son baisse à mesure que le diamètre du tuyau grandit.*

Troisième loi : *Il y a dans les tuyaux coniques la série des harmoniques ordinaires, comme dans les tuyaux cylindriques.*

De toutes les expériences que j'ai déjà rapportées, ainsi que de celles que j'aurai à citer encore, il résulte que, en tenant compte de la variation qu'éprouve le son quand on fait varier la pression, la loi donnée par le calcul est ici d'accord avec les faits observés.

Je crois devoir même signaler en ce moment un fait important qui s'est produit plusieurs fois dans le cours de mon expérimentation : c'est qu'en faisant résonner le même tuyau d'orgue, marqué 821 vibrations, *sous une pression croissante,* j'ai fait vibrer la membrane du tuyau fendu (*j*) de manière à y produire successivement, et d'une façon très-nette, deux nœuds, quatre nœuds, un nœud, et enfin trois nœuds, aux distances suivantes de l'extrémité la plus étroite :

Deux nœuds.	Quatre nœuds.	Un nœud.	Trois nœuds.
88mm	45mm	162mm	61mm
291	142	»	200
»	243	»	332
»	345	»	»

Or, la théorie donne, pour

Deux nœuds.	Quatre nœuds.	Un nœud.	Trois nœuds.
mm 87,7	mm 46	mm 160,5	mm 60,7
292,0	149	»	195,7
»	247	»	330,0
»	348	»	»

C'est peut-être là l'observation qui m'a le plus vivement frappé, et que j'ai faite avec le plus de soin. Je l'ai reprise un grand nombre de fois, pour bien m'assurer que je ne commettais pas d'erreur dans l'évaluation des distances que j'avais d'abord observées; j'avais trouvé un tel accord entre l'expérience et la théorie, que j'avais de la peine à m'en rapporter au témoignage des yeux, et la concordance n'existait pas seulement en ce qui concernait la position des nœuds, mais encore dans la hauteur du son donné par le tuyau d'orgue, puisque la valeur théorique du son fondamental correspondant était de 850 vibrations.

J'en tire donc cette conséquence très-importante que, *dans les tuyaux coniques, non-seulement il se produit la série des harmoniques ordinaires,* ainsi que l'a annoncé M. Duhamel, *mais encore que l'on passe de l'un à l'autre avec une extrême facilité, même en faisant renforcer à ces tuyaux un son très-sensiblement fixe.*

Quatrième loi : *Les ventres sont équidistants, comme dans les tuyaux cylindriques.*

Cinquième loi : *Les nœuds ne le sont pas.*

J'ai cherché à vérifier simultanément ces deux lois, afin d'avoir, non-seulement la position absolue des ventres et

des nœuds, mais encore pour connaître leur position relative correspondant au son produit par un même tuyau d'orgue.

J'ai fait aussi vibrer mes tuyaux tantôt par le petit, tantôt par le grand bout, et j'ai, en outre, signalé, dans la colonne des observations, les cas où mes tuyaux membraneux, au lieu d'être simplement placés bout à bout et sur la même droite avec les tuyaux d'orgue produisant les sons renforcés, ont été placés bout à bout et à angle droit avec ces tuyaux, ou vis-à-vis de leur bouche et dans une direction perpendiculaire.

J'ai enfin noté la longueur de corde du sonomètre vibrant à l'unisson avec les sons renforcés.

Série IV.

Tuyaux vibrant par leur petit bout.

(L'unité de longueur est le millimètre.)

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au nœud expérimental.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au nœud théorique.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au ventre expérimental.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au ventre théorique.	LONGUEUR de corde du sonomètre.	REMARQUES.
(*b*)	1	867	860	"	"	900	
(*b*)	1	852	860	"	"	810	
(*b*)	1	871	860	"	"	842	
(*b*)	2	747 1032	738 1041	905	900	432	
(*b*)	2	742 1025	738 1041	889	900	423	
(*b*)	3	730 845 1050	695 896 1098	" "	800 1000	420	
(*b*)	3	710 922 1130	695 896 1098	797 988	800 1000	281	
(*b*)	3	712 918 1127	695 896 1098	803 1010	800 1000	272	
(*i*)	1	562	573	"	"	"	
(*i*)	2	466 685	492 694	583	600	315	
(*i*)	2	489 710	492 694	597	600	308	
(*i*)	3	455 583 702	463 597 732	521 747	533,3 766,6	214	
(*i*)	4	434 557 644 756	446 547 648 748	" " "	500 600 700	550	Bout à bout et en ligne droite.
(*i*)	4	436 551 660 754	446 547 648 743	496 597 699	500 600 700	544	Vis-à-vis la bouche et perpendiculairement.

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au nœud expérimental.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au nœud théorique.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au ventre expérimental.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au ventre théorique.	LONGUEUR de corde du sonomètre.	REMARQUES.
(*i*)	4	437 550 662 753	446 547 648 748	" " "	500 600 700	545	Bout à bout et à angle droit.
(*j*)	1	561	560,5	"	"	600	
(*j*)	1	565	560,5	"	"	600	
(*j*)	1	544	560,5	"	"	505	
(*j*)	1	562	560,5	"	"	"	
(*j*)	2	488 691	488 692	599	600	"	
(*j*)	3	461 600 732	461 596 732	534 768	533,3 766,6	"	
(*j*)	4	445 542 643 745	446 547 647 748	499 597 699	500 600 700	"	
(*j*)	3	469 615 740	461 596 732	550 790	533,3 766,6	200	
(*j*)	4	435 549 690 740	446 547 647 748	" " "	500 600 700	505	

Série V.

Tuyaux vibrant par le gros bout.

(L'unité de longueur est le millimètre.)

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	LONGUEUR DU RAYON correspondant au		LONGUEUR DU RAYON correspondant au		LONGUEUR de corde du sonomètre.	REMARQUES.
		nœud expérimental.	nœud théorique.	ventre expérimental.	ventre théorique.		
(*b*)	1	955	860	″	″	920	
(*b*)	2	763 1066	738 1041	897	900	455	
(*b*)	3	703 903 1107	694 896 1098	″ ″	″ ″	311	
(*i*)	1	628	573	″	″	662	
(*i*)	2	502 711	492 694	603	600	332	
(*i*)	2	500 707	492 694	602	600	327	
(*i*)	3	446 599 738	463 597 732	529 667	533 666	220	
(*i*)	3	458 605 741	463 597 732	″ ″	″ ″	334	Le tuyau membr. était suspendu à l'aide de 2 embrasses en lisière de drap.
(*i*)	3	463 599 747	463 597 732	″ ″	″ ″	215	Le tube était sur deux supports en bois terminés en fourche.
(*i*)	3	447 598 742	463 597 732	538 673	533 666	225	Les deux tuyaux sont à angle droit.
(*i*)	3	465 507 740	463 597 732	″ ″	″ ″	222	
(*j*)	1	650	560,5	″	″	670	
(*j*)	2	513 716	488 692	″	″	400	
(*j*)	3	470 580 728	461 596 730	530 665	533 666	220	

Il résulte de ces expériences qu'en faisant vibrer les tuyaux par le petit bout, la quatrième et la cinquième loi se vérifient presque rigoureusement par expérience. Cet accord entre l'expérience et la théorie cesse, au contraire, pour les nœuds quand on fait vibrer les tuyaux par leurs gros bouts, et, comme c'est naturel, la différence est surtout sensible dans les cas d'un et de deux nœuds.

Pour les ventres, l'accord reste sensiblement le même, que l'on fasse vibrer les tuyaux par l'un ou par l'autre bout.

Le calcul avait servi à déterminer le rayon correspondant aux surfaces nodales, c'est-à-dire la distance entre ces surfaces et le sommet du cône, dont les tuyaux ne sont que des troncs; aussi ai-je d'abord cherché dans mes expériences la longueur de ce rayon. Toutefois, en voyant le désaccord que je viens de signaler pour les tuyaux vibrant par le gros bout, j'ai eu la pensée de mesurer, non le rayon, mais simplement la distance des nœuds à l'extrémité, petite ou grande, que je présentais au tuyau résonnant.

J'ai été fort surpris de trouver que, pour les tuyaux vibrant par le gros bout, la distance expérimentale et la distance théorique, que j'ai supposée être la même que pour les tuyaux vibrant par le petit bout, fussent aussi sensiblement égales que l'indiquent les tableaux suivants :

Tuyaux vibrant par le gros bout.

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	DISTANCE DU NŒUD à l'extrémité du tuyau.		DISTANCE DU VENTRE à l'extrémité du tuyau.		LONGUEUR de corde du sonomètre.	REMARQUES.
		Expér.	Théorie.	Expér.	Théorie.		
(*b*)	1	245	260	"	"	920	
(*b*)	2	134 437	138 441	303	300	455	
(*b*)	3	93 293 497	94 296 498	" "	" "	311	
(*i*)	1	172	173	"	"	662	
(*i*)	2	89 298	92 294	197	200	332	
(*i*)	2	93 300	92 294	198	200	327	
(*i*)	3	62 201 354	63 197 332	133 271	133 266	220	
(*i*)	3	59 195 342	63 197 332	" "	" "	334	Le tube est suspendu.
(*i*)	3	53 201 337	63 197 332	" "	" "	215	Le tuyau est placé sur deux supports.
(*i*)	3	58 202 353	63 197 332	127 262	133 266	225	Les deux tuyaux sont à angle droit.
(*i*)	3	60 193 335	63 197 332	" "	" "	222	
(*j*)	1	150	160,5	"	"	670	
(*j*)	2	84 287	88 292	"	"	400	
(*j*)	3	55 193 331	61 196 330	135 270	233 166	220	

Quelle conclusion tirer de tous ces faits?

En premier lieu, que l'extrémité par laquelle on fait vibrer la colonne gazeuse n'est pas sans influence sur la position des nœuds.

En second lieu, que la distance expérimentale des nœuds à l'extrémité du tuyau par laquelle j'ai mis la colonne gazeuse en vibration se trouve sensiblement la même que cette distance donnée par la théorie du côté de la base la plus petite.

Enfin, que, dans tous les cas, les ventres occupent très-sensiblement la position indiquée par la théorie.

LOIS RELATIVES AUX TUYAUX CONIQUES OUVERTS PAR LA BASE LA PLUS LARGE ET FERMÉS PAR L'AUTRE.

PREMIÈRE LOI : *Le nombre des pulsations est donné par*

$$n = \frac{a}{2\pi} m.$$

Comme les valeurs de m sont données par les racines d'une équation transcendante, les différents sons ont des valeurs incommensurables.

DEUXIÈME LOI : *Les ventres sont équidistants à partir de l'ouverture, qui est elle-même un ventre, et leur position dépend de* μ *ou du son.*

TROISIÈME LOI : *Les nœuds ne sont pas équidistants.*

Voici les expériences que j'ai faites pour vérifier ces trois lois théoriques : je place sans cesse en regard les nombres donnés par le calcul pour les tuyaux particuliers que j'ai employés, et ceux que j'ai recueillis par mes observations directes.

Série VI.

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	SON THÉORIQUE.		SON EXPÉRIMENTAL.		DISTANCE DU NŒUD à l'extrémité ouverte.		DISTANCE DU VENTRE à l'extrémité ouverte.	
		Nombre de pulsat.	Longueur de corde.	Nombre de pulsat.	Longueur de corde.	Théorie.	Expér.	Théorie.	Expér.
(*i*)	2	666	323	412	521	137 400	130 400	255	264
(*i*)	3	1080	199	614	350	82 242 400	50 220 400	157 314	″ ″
(*i*)	3	1080	199	594	362	82 242 400	53 235 400	157 314	170 310
(*i*)	3	1080	199	632	340	82 242 400	60 222 400	157 314	137 300
(*i*)	4	1499	144	1302	165	58 173 289 400	48 140 246 400	113 227 340	96 204 322
(*i*)	4	1499	144	1386	155	58 173 289 400	52 135 250 400	113 227 340	″ ″ ″
(*i*)	4	1499	144	1302	165	58 173 289 400	52 151 268 400	113 227 340	″ ″ ″
(*i*)	4	1499	144	1316	163	58 173 289 400	53 159 278 400	113 227 340	103[1] 220 336
(*j*)	2	677	317	500	430	138 400	118 400	251	241

[1] Ici j'ai écarté peu à peu les deux tuyaux.

Cette série de faits prouve que la loi théorique relative à la valeur des sons renforcés par mes tuyaux membraneux est loin d'être vérifiée par l'expérience. Dans le cas de deux et de trois nœuds, les sons renforcés s'éloignent beaucoup des sons théoriques ; dans le cas de quatre nœuds, il y a un rapprochement sensible entre les données de l'expérience et celles de la théorie. Ce sont des anomalies d'autant plus remarquables qu'on voit tout à côté un très-grand accord entre la position théorique et la position expérimentale des nœuds et des ventres.

J'ai déjà eu l'occasion de faire observer qu'un même son, produit par un même tuyau d'orgue, a successivement provoqué la formation d'un, deux, trois et quatre nœuds dans le tuyau membraneux. C'est un fait qu'à la rigueur on peut concevoir, car une corde fait bien entendre les harmoniques du son correspondant à sa longueur ; seulement, dans les expériences dont je m'occupe, je ne vois pas de rapport physique déterminé entre les sons renforcés et ceux qui théoriquement devraient l'être. Si les sons théoriques sont incommensurables entre eux, les sons physiques ne peuvent l'être, et il semble qu'il devrait y avoir entre eux un certain rapport constant de grandeur, ce qui n'a pas lieu.

Je conclurai donc de la série IX de mes expériences :

1° *Que la loi relative à la valeur des sons renforcés par les tuyaux coniques ouverts par la base la plus large et fermés par l'autre ne se vérifie que très-irrégulièrement par l'expérience ;*

2° *Que la loi théorique relative à la position des nœuds est très-sensiblement d'accord avec les faits observés. Seulement les nœuds paraissent, en général, dans l'expérience, se rapprocher un peu plus de l'extrémité ouverte, et la différence entre la position théorique et la position expérimentale paraît augmenter avec l'évasement du tuyau ;*

3° *Enfin, que la loi théorique, relative aux ventres, est très-sensiblement d'accord avec mes observations.*

LOIS RELATIVES AUX TUYAUX CONIQUES OUVERTS PAR LA BASE LA PLUS PETITE ET FERMÉS PAR L'AUTRE.

PREMIÈRE LOI : *Le nombre de pulsations est encore donné par* $n = \frac{a}{2\pi} m$.

DEUXIÈME LOI : *Les ventres sont équidistants et dépendants de* m.

TROISIÈME LOI : *Les nœuds ne sont pas équidistants.*

Série VII.

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	SON THÉORIQUE.		SON EXPÉRIMENTAL.		DISTANCE DU NŒUD à l'extrémité ouverte.		DISTANCE DU VENTRE à l'extrémité ouverte.	
		Nombre de pulsat.	Longueur de corde.	Nombre de pulsat.	Longueur de corde.	Théorie.	Expér.	Théorie.	Expér.
(*i*)	2	622	345	478	450	122 400	146 400	273	258
(*i*)	2	622	345	403	533	122 400	125 400	273	280
(*i*)	2	622	345	403	533	122 400	127 400	273	265
(*i*)	2	622	345	537	400	122 400	125 400	273	257
(*i*)	3	1053	204	651	330	76 237 400	72 243 400	161 322	165 316
(*i*)	4	1480	145	852	202	52 168 287 400	53 182 295 400	115 230 345	120[1] 239 350
(*j*)	2	617	348	441	487	114 400	117 400	276	″
(*j*)	3	1050	204	981	219	73 236 400	82 294 400	162 324	169 318

[1] Ce résultat a été obtenu deux fois de suite exactement le même.

Il résulte de ces expériences :

1° *Qu'encore ici la loi relative à la mesure des sons est loin d'être exactement vérifiée; les sons renforcés croissent néanmoins d'une manière plus proportionnelle aux sons théoriques;*

2° *Que la loi relative aux ventres est sensiblement exacte;*

3° *Que celle des nœuds se vérifie plus exactement encore que dans le cas des tuyaux ouverts par la base la plus grande.*

IV.

OBSERVATIONS COMPLÉMENTAIRES ET COMPARATIVES SUR LES TUYAUX SONORES DE FORME CYLINDRIQUE.

APPLICATION DE MA MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES NOEUDS ET DES VENTRES AUX TUYAUX CYLINDRIQUES.

Après les conclusions auxquelles j'ai été conduit pour les tuyaux sonores de forme conique, il m'a semblé que je ne devais pas finir ce travail sans appliquer ma méthode de détermination des nœuds et des ventres aux tuyaux cylindriques. Tous les physiciens qui se sont occupés des tuyaux de cette forme ont trouvé un complet désaccord entre la théorie et leurs expériences. Cela ne tenait-il pas à leur mode d'expérimentation? J'ai trouvé intéressant de m'en assurer.

Série VIII.

(Tuyaux ouverts par les deux bouts.)

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	SON THÉORIQUE.		SON EXPÉRIMENTAL.		DISTANCE DU NŒUD à l'extrémité du tuyau.		DISTANCE DU VENTRE à l'extrémité du tuyau.	
		Nombre de vibrat.	Longueur de corde.	Nombre de vibrat.	Longueur de corde.	Théorie.	Expér.	Théorie.	Expér.
(*a*)	1	567	757	472	910	300	242	"	"
(*a*)	1	567	757	505	850	300	261	"	"
(*g*)	1	567	757	457	940	300	260	"	"
(*h*)	2	1700	252	1343	320	100 300	85 297	200	198
(*h*)	2	1700	252	1343	320	100 300	82 295	200	202
(*h*)	2	1700	252	1302	330	100 300	79 289	"	"
(*h*)	3	2550	168	2456	175	66,6 200 333,3	52 195 354	" "	" "
(*h*)	3	2550	168	2323	185	66,6 200 333,3	55 198 335	133,3 266,6	132 268
(*h*)	3	2550	168	2388	180	66,6 200 333,3	50 196 330	133,3 266,6	128 269
(*k*)	1	1700	252	1264	340	100	89	"	"
(*k*)	1	1700	252	1264	340	100	84	"	"
(*k*)	1	1700	252	1264	340	100	87	"	"
(*k*)	1	1700	252	1418	303	100	92	"	"
(*k*)	2	3400	126	2846	151	50 150	42 152	100	102
(*k*)	3	5500	84	3581	120	33,3 100 166,6	30 95 170	" "	" "
(*k*)	3	5500	84	4017	107	33,3 100 166,6	27 97 172	" "	" "
(*k*)	4	6800	"	"	"	25 75 125 175	22 72,5 123,4 171,5	" " "	" " "
(*m*)	1	"	"	"	"	60	52	"	"
(*m*)	1	"	"	"	"	60	53	"	"

Nota. — Comme dans les expériences relatives aux tuyaux coniques, la position des nœuds et des ventres est prise relativement à l'extrémité du tuyau par laquelle j'ai fait vibrer la colonne gazeuse.

Voici d'ailleurs les conclusions qu'il y a lieu de tirer de toutes ces expériences :

1° *Ici, comme dans les tuyaux coniques, il n'y a nul accord entre la valeur expérimentale et la valeur théorique de sons renforcés ;*

2° *Non-seulement les lois de Bernoulli ne sont point d'accord avec les faits observés, mais encore, comme les physiciens qui se sont occupés avant moi de cette question, je trouve que les nœuds sont plus voisins que ne l'indique la théorie de l'extrémité par laquelle on met la colonne gazeuse en vibration ;*

3° *Enfin, les ventres occupent très-sensiblement encore leur position théorique.*

D'un examen plus attentif des faits que je viens de rapporter, il résulte cependant une chose qui me paraît avoir une grande importance, c'est que les nœuds occupent très-sensiblement dans mes tuyaux cylindriques la même position que dans les tuyaux coniques de même longueur.

Les colonnes cylindriques vibreraient-elles donc comme les colonnes de forme conique? Ce n'est point là une idée absolument neuve, et, au moment où D. Bernoulli commença l'étude des tuyaux coniques, il eut un pressentiment de cette loi : *Le son rendu par un tuyau conique est le même que pour un tuyau cylindrique de même longueur*, en faisant cette réflexion que *les vibrations de l'air doivent être naturellement coniques.*

Aussi, sans m'arrêter à ce que cette idée a de contraire à la belle conception de D. Bernoulli lui-même sur la manière dont se produisent les vibrations de l'air dans les tuyaux cylindriques, je ferai une simple hypothèse : je supposerai que le mouvement vibratoire se produit coni-

quement autour du centre d'ébranlement dans toute espèce de tuyaux sonores; que le centre d'ébranlement est placé, soit à l'embouchure, soit à l'extrémité du tuyau par laquelle a lieu la mise en vibration de la colonne gazeuse; enfin, que ce centre d'ébranlement, qui peut être considéré comme simple dans le cas d'une embouchure étroite, est multiple dans tout autre cas.

Il en résulte que, dans mes expériences, le mouvement général serait composé d'autant de mouvements particuliers qu'il y aurait de centres d'ébranlements distincts, et que chacun de ces mouvements se propagerait dans une colonne gazeuse de la forme d'un cône fini qu'on ébranlerait par son sommet.

Je suis donc conduit à chercher la position théorique des nœuds et des ventres dans des tuyaux coniques de même longueur que les tuyaux cylindriques que j'ai employés. Les tuyaux coniques ne doivent pas cesser toutefois d'être considérés comme ouverts aux deux bouts, ce qui revient à dire qu'on aura la position des ventres à l'aide de la formule

$$r = b + \frac{i}{k} l,$$

et la position des nœuds en résolvant les équations

$$\left\{\begin{array}{l} y = \operatorname{tang} a \\ y = n + \dfrac{bk\pi}{l} \end{array}\right\} \quad \text{et} \quad r = b + \frac{lx}{k\pi}.$$

Seulement, à cause de $b = 0$, la formule qui donne les ventres devient

$$r = \frac{i}{k} l,$$

et les équations qui donnent les nœuds se réduisent à

$$\left\{\begin{array}{l} y = \operatorname{tang} x \\ y = x \end{array}\right\} \quad \text{et} \quad r = \frac{k\pi}{lx}.$$

La position des ventres reste donc la même, mais celle des nœuds varie.

Après avoir effectué les calculs relativement aux nœuds, il ne reste qu'à mettre en regard les résultats auxquels ils m'ont conduit et ceux que l'expérience m'a déjà donnés dans la série VIII.

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	LONGUEUR de corde du sonomètre.	DISTANCE DU NŒUD à l'extrémité du tuyau.	
			Théorie.	Expér.
(*a*)	1	910	258	242
(*a*)	1	850	258	261
(*g*)	1	940	258	260
(*h*)	2	320	82	85
			292	297
(*h*)	2	320	82	82
			292	295
(*h*)	2	330	82	79
			292	289
(*h*)	3	175	58	52
			195	195
			330	354
(*h*)	3	185	58	55
			195	198
			330	335
(*h*)	3	180	58	50
			195	196
			330	330

TUYAU.	NOMBRE de nœuds.	LONGUEUR de corde du sonomètre.	DISTANCE DU NŒUD à l'extrémité du tuyau.	
			Théorie.	Expér.
(*k*)	1	340	86	89
(*k*)	1	340	86	84
(*k*)	1	340	86	87
(*k*)	1	303	86	92
(*k*)	2	151	41	42
			146	152
(*k*)	3	120	29	30
			97	95
			165	170
(*k*)	3	107	29	27
			97	97
			165	172
(*k*)	4	"	21	22
			73	72,5
			123	123,4
			174	171,5
(*m*)	1	"	51,6	52
(*m*)	1	"	51,6	53

La théorie et l'expérience sont donc ici dans un accord vraiment remarquable. Mais cet accord tiendrait-il uniquement au mode d'expérimentation que j'ai mis en usage, et la position des nœuds donnée par toute autre méthode cesserait-elle d'être en harmonie avec celle qui résulte de mon hypothèse et de mes calculs?

Dans le but de m'en assurer, je vais examiner ici les

expériences des physiciens qui se sont occupés avant moi de la même question :

1° *Expériences de D. Bernoulli.* — Cet illustre physicien, voulant vérifier expérimentalement sa loi relative à la position des nœuds dans les tuyaux cylindriques ouverts par les deux bouts, prit un flageolet d'une longueur de 68 lignes. Il en tira d'abord le son normal, puis il y enfonça un piston jusqu'au moment où il entendit de nouveau le même son. Sa loi eût été exactement vérifiée s'il avait enfoncé le piston jusqu'à une profondeur de 34 lignes, mais il dut l'enfoncer de 39 lignes. Or, d'après mes calculs, la position du nœud est à $29 \frac{2}{10}$ lignes de l'embouchure, ou à $38 \frac{8}{10}$ lignes de l'autre extrémité du flageolet.

2° *Expériences de Dulong.* — Je rapporterai les deux séries d'expériences exécutées par cet habile expérimentateur dans ses *Recherches sur la chaleur spécifique des fluides élastiques* (Mémoire déjà cité). Dulong, s'étant proposé de mesurer la longueur des ondes sonores, a cherché la position des nœuds, et il a employé pour cela la méthode du piston de D. Bernoulli.

Je vais donner ses tableaux textuellement, en n'y ajoutant que les colonnes des nombres dus à mes propres calculs :

Tableau I.

(Tuyaux ouverts aux deux bouts.)

ÉTAT de L'EMBOUCHURE.	NUMÉROS des expériences.	LONGUEUR DU TUYAU.	LARGEUR DU TUYAU.	PROFONDEUR DU TUYAU.	LARGEUR DE LA BOUCHE.	TEMPÉRATURE DE L'AIR pendant l'expérience.	PRESSION dans le gazomètre en eau.	NOMBRE DE VIBRATIONS par seconde sexagésimale.	DISTANCE de la surface antérieure du piston à l'orifice (observation).	MOYENNE DES DISTANCES de la surface antérieure du piston à l'orifice.	DISTANCE (CALCULÉE) entre la surface antérieure du piston et l'orifice du tuyau.
		c	c	c	m	o	c		c	(1)	(2)
Bouche libre...	4	60,2	25,5	32	5	20,0	3	491,4	33,1		
	5	60,2	25,5	32	5	20,0	3	490,6	33,1		
	6	60,2	25,5	32	5	20,5	5	504,6	32,45		
	32	60,2	25,5	32	5	20,5	3	495,6	33,16	33,2	34,17
Bouche couverte d'un entonnoir de fer-blanc.......	8	60,2	25,5	32	5	20,0	3	466,6	35,5		
	9	60,2	25,5	32	5	20,0	3	463,4	36,3		
	10	60,2	25,5	32	5	20,0	3	467,0	35,95		
Bouche libre...	33	29,1	18,0	23	4	20,3	3	973,2	16,77	11,775	16,59
	34	29,1	18,0	23	4	20,3	3	973,6	16,78		
	38	127,15	62,0	74	8	20,0	3	239,3	67,6	67,6	72,14
	63	62,2	14,0	15	5	9,0	3	487,4	32,9	32,65	35,2
	63*bis*	62,2	14,0	15	5	9,0	3	494,0	32,4		
Embouchure de flûte traversière.	13	61,0	26,5	30	15	20,0	3	474,4	33,15	33,075	34,77
	14	61,0	26,5	30	15	20,0	5	476,6	33,0		
"	18	60,2	25,5	32	5	20,0	3	948,0	17,2		
	19	60,2	25,5	32	5	20,0	3	954,0	17,35	17,30	16,3
	20	60,2	25,5	32	5	20,0	3	953,2	17,35		

(1) Cette colonne contient la moyenne des observations de Dulong.

(2) Cette dernière colonne a été ajoutée, ainsi que la précédente, au tableau de Dulong; elle contient les nombres déduits de mon hypothèse et de mes calculs.

Tableau II.

ÉTAT de L'EMBOUCHURE.	NUMÉROS des expériences.	LONGUEUR DU TUYAU.	LARGEUR DU TUYAU.	PROFONDEUR DU TUYAU.	LARGEUR DE LA BOUCHE.	PRESSION EN EAU.	TEMPÉRATURE DE L'AIR.	NOMBRE DE VIBRATIONS.	LONGUEUR de la demi-concamération finale (observée).	LONGUEUR de la demi-concam. finale (calc.).	DISTANCE de deux surfaces nodales (observée).	DISTANCE de deux surfaces nodales (calculée).
(Tuyaux ouverts par les deux bouts.)												
										(1)		(2)
		c	c	c	m	c	o		c	c		
Bouche rétrécie par une lame de plomb. Il octavie.	30	60,2	25,5	32	2,25	3	20,0	990,4	16,2	16,3	33,95	31,64
	31	60,2	25,5	32	2,25	3	20,0	986,0	16,1	16,3	34,18	31,64
	35	29,1	18,0	23	2,00	3	20,3	1935,2	8,1	7,9	17,6	15,24
	36	29,1	18,0	23	2,00	3	20,0	1927,2	8,08	7,9	17,52	15,24
	39	127,15	62,0	″	4,00	″	20,0	464,6	33,85	34,4	71,6	66,4
Le tuyau octavie par un grand volume d'air.	63	62,2	14,0	14	5,00	3	20,0	984,7	17,08	16,9	31,9	32,6
(Tuyaux bouchés par une extrémité.)												
Bouche rétrécie par une lame de plomb de manière à faire sortir le deuxième son.	40	60,2	25,5	32	5,00	3	20,0	757,2	″	″	43,6	41,84
	41	60,2	25,5	32	5,00	3	20,0	762,6	″	″	43,6	
	41*bis*	60,2	25,5	32	5,00	3	20,0	761,3	″	″	43,47	

(1) et (2) Ces colonnes contiennent les nombres déduits de mes calculs.

Il y a donc encore ici un accord frappant entre les calculs résultants de mon hypothèse et toute une série de faits bien observés.

3° *Expériences de Masson* (Mémoire déjà cité, p. 462). — Tuyau à registre mobile, perpendiculaire à la longueur

du tuyau, et destiné à montrer que si l'on ferme un tuyau par un plan situé dans un nœud, on ne change pas le son. Ce tuyau a été construit par M. Marloye.

Longueur, 534 millimètres à partir du biseau; profondeur, 50 millimètres; largeur, 38 millimètres; température, 5 à 6 degrés.

La distance de l'orifice supérieur du tuyau à la plaque est de 318 millimètres.

La distance du biseau à la surface du registre est de 213 millimètres.

La somme de ces deux distances est 531 millimètres. En prenant ce nombre de millimètres pour la longueur totale du tuyau, mes calculs indiquent que le nœud doit se trouver à 228 millimètres du biseau.

L'accord entre l'expérience et la théorie est donc encore ici fort grand.

Et maintenant que conclure définitivement de tous ces faits?

Après s'être demandé comment l'air est agité dans un tuyau qu'on fait résonner, voici ce que dit D. Bernoulli en commençant le Mémoire dont j'ai eu quelquefois à parler : « Comme ces vibrations d'air, quelles qu'elles soient, sont extrêmement petites, il sera toujours bien difficile de les déterminer immédiatement par aucune expérience : on est donc réduit à partir simplement d'une hypothèse; mais cette hypothèse doit se présenter et être dictée par les principes et les lois de la Mécanique : si ensuite cette hypothèse est telle, qu'on puisse réduire les vibrations supposées au calcul, et que tous les résultats soient exactement vérifiés par l'expérience, l'hypothèse sera alors changée en certitude. »

Je conclurai donc que D. Bernoulli avait raison lorsqu'il pensait que les vibrations de l'air doivent être naturellement coniques. D'après les faits nombreux que j'ai rapportés, elles seraient telles, non-seulement dans les

tuyaux coniques, mais encore dans les tuyaux cylindriques; par suite, *la théorie des tuyaux sonores de forme conique serait seule vraie, seule normale.*

SUR LA CONTINUITÉ DE L'ÉTAT GAZEUX ET LIQUIDE DE LA MATIÈRE;

PAR M. THOMAS ANDREWS.

Mémoire communiqué à la Société Royale de Londres le 14 juin 1869 (1).

En 1822, Cagniard de la Tour fit l'observation que certains liquides tels que l'éther, l'alcool et l'eau, chauffés dans des tubes de verre hermétiquement fermés, paraissaient se réduire à l'état de vapeur dans un espace de deux à quatre fois plus grand que le volume primitif du liquide. Il fit aussi quelques déterminations numériques des pressions exercées dans ces expériences (2). L'année suivante, Faraday réussit à liquéfier, à l'aide de la pression seule, le chlore et plusieurs autres corps que l'on ne connaissait jusqu'alors que dans l'état de gaz (3). Quelques années plus tard, Thilorier obtint l'acide carbonique solide et reconnut que le coefficient de dilatation du liquide par la chaleur dépasse celui de tout corps aériforme (4). Dans un second Mémoire, publié en 1845, Faraday augmenta beaucoup nos connaissances sur l'effet du froid et de la pression sur les gaz (5). M. Regnault a examiné avec soin le chan-

(1) *Lecture Bakerienne* pour 1869.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXI, p. 127 et 178; t. XXII, p. 410.

(3) *Transactions philosophiques* pour 1823, p. 160-189.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LX, p. 427-432.

(5) *Transactions philosophiques* pour 1845, p. 155.

gement absolu de volume qui s'opère dans certains gaz soumis à une pression de 20 atmosphères, et Pouillet a fait quelques observations sur le même sujet. Dans les expériences de Natterer, la pression a été portée jusqu'à 2790 atmosphères, et quoique sa méthode laisse beaucoup à désirer, les résultats qu'il a obtenus ne manquent pas d'importance, et méritent plus d'attention qu'ils n'en ont reçu jusqu'à présent ([1]).

En 1861, parut une Notice courte de mes premières expériences sur ce sujet. L'oxygène, l'hydrogène, le nitrogène, l'oxyde de carbone et l'oxyde nitrique furent soumis à des pressions plus grandes que l'on n'avait jusqu'alors obtenues dans des tubes de verre, et ils furent en même temps assujettis à l'action du froid d'un bain d'acide carbonique solide et d'éther. Aucun de ces gaz ne montrait l'apparence de liquéfaction, quoique réduits à moins de $\frac{1}{500}$ de leur volume primitif par l'action combinée du froid et de la pression ([2]). Dans la troisième édition de la *Physique chimique* de M. le Dr Miller, publiée en 1863, se trouve un résumé, extrait d'une lettre que je lui avais adressée, de quelques nouveaux résultats que j'avais obtenus avec de l'acide carbonique, sous certaines conditions fixes de pression et de température. Comme ces résultats font le point de départ des recherches dont il sera question ici même, et qu'ils n'ont jamais été publiés séparément, je me permettrai de reproduire le passage suivant de ma lettre au Dr Miller : « En liquéfiant en partie de l'acide carbonique par la pression seule, et en élevant en même temps la température doucement jusqu'à 88 degrés F., la surface de démarcation entre le liquide et le gaz s'effaçait peu à peu, perdait sa courbure et enfin disparaissait. L'intérieur du

---

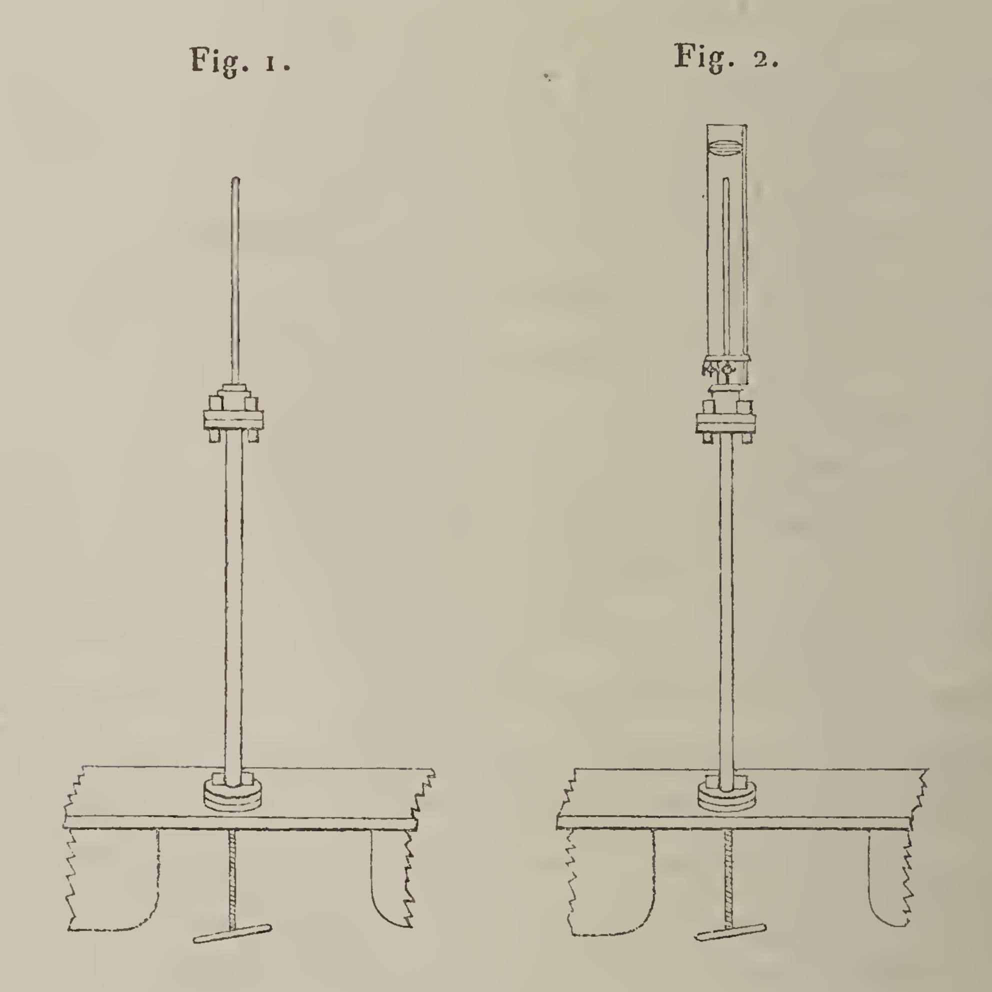
([1]) *Annales de Poggendorff*, t. XCIV, p. 436.

([2]) *Transactions de l'Association Britanique* pour 1861; Rapport des Sections, p. 76.

tube se trouvait alors rempli par un fluide homogène, lequel, lorsque la pression était brusquement diminuée ou que la température s'abaissait un peu, présentait le phénomène de stries mouvantes ou ondoyantes, qui traversaient toute la masse. A des températures au-dessus de 88 degrés F., on n'a pu produire aucune liquéfaction apparente de l'acide carbonique, ou sa séparation en deux formes distinctes de la matière, même avec une pression de 300 à 400 atmosphères. L'oxyde nitreux donnait des résultats analogues [1]. »

L'appareil dont je me suis servi dans ces recherches est figuré ci-après. Les *fig.* 1 et 2 en montrent la forme

Fig. 1. Fig. 2.



la plus simple, dans laquelle un seul gaz est soumis à la pression; dans la *fig.* 3, on en voit une section, et, dans

(1) *Physique chimique* de Miller, 3e édition, p. 328.

la *fig.* 4, l'arrangement pour soumettre le gaz comprimé à

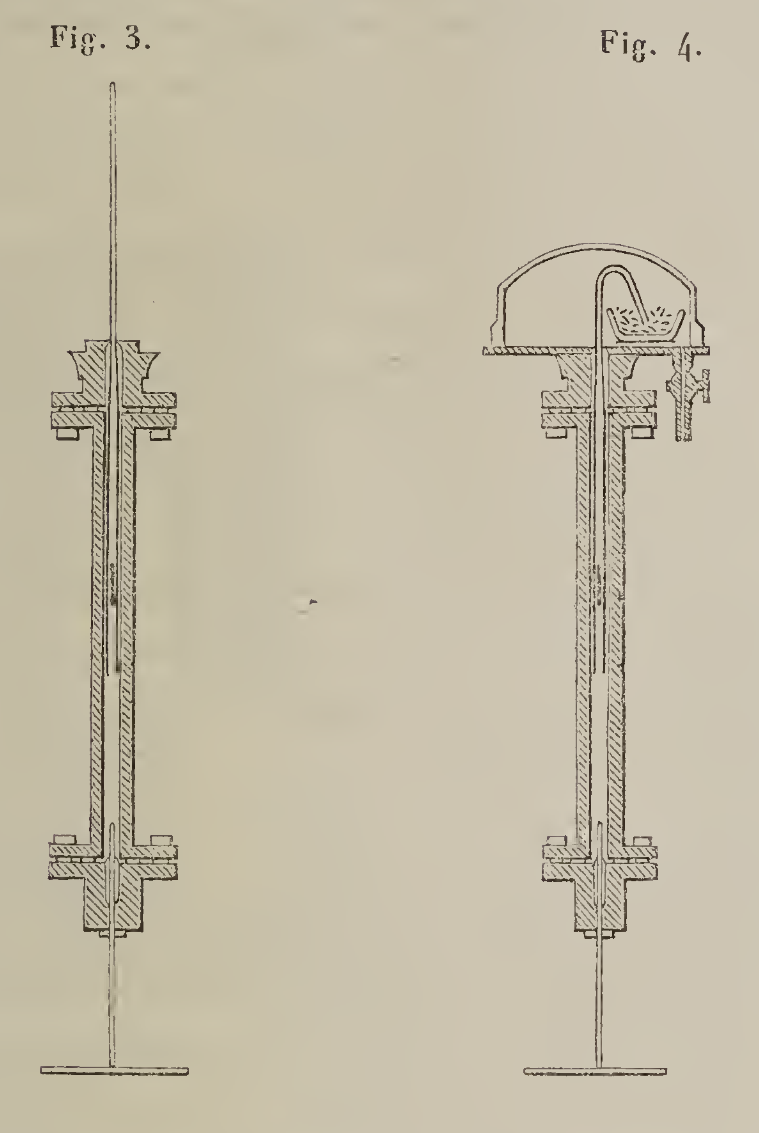


Fig. 3. Fig. 4.

l'action des grands froids dans le vide. Les *fig.* 5 et 6 représentent la forme composée du même appareil, à l'aide de laquelle on peut soumettre simultanément deux gaz à la même pression. Le gaz à comprimer est introduit dans un tube *fa* (*fig.* 7), capillaire de *a* jusqu'à *b*, mais ayant un diamètre de $2^{mm},5$ à peu près entre *b* et *c*, et de $1^{mm},25$ de *c* à *f*. On fait passer le gaz pur et sec pendant plusieurs heures à travers le tube ouvert comme dans la figure.

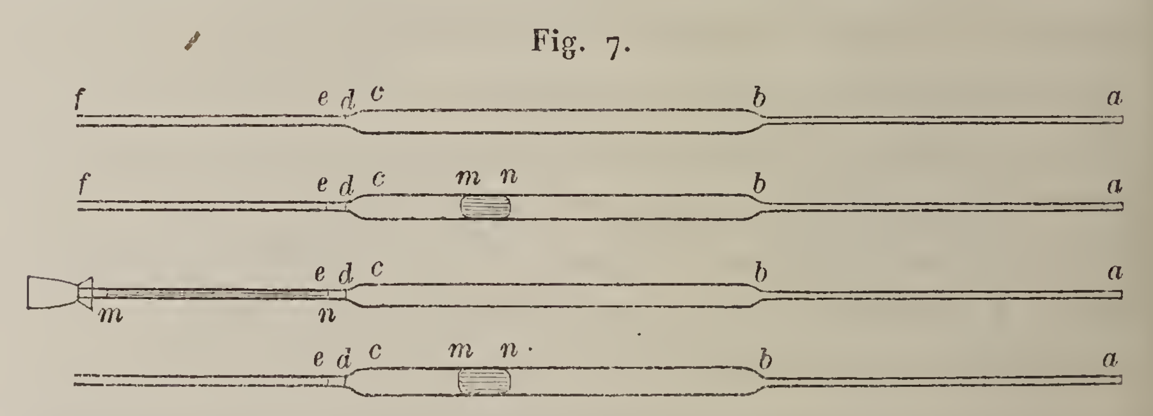
Il fallait une colonne d'eau de 2 mètres de hauteur pour maintenir un courant de gaz à travers le tube capillaire. Quand l'expérience se fait avec de l'acide carbonique, on fait passer ce gaz, après avoir traversé le tube, dans une cuve à mercure, et l'on en recueille de temps en temps une petite quantité pour en déterminer la pureté. Ce cou-

rant doit être maintenu jusqu'à ce que le résidu d'air, après l'action de la potasse caustique, soit réduit à un mi-

Fig. 5. Fig. 6.

nimum constant. Après de nombreux essais, j'ai trouvé que ce résidu d'air ne pouvait se réduire à moins de $\frac{1}{500}$ à

Fig. 7.



$\frac{1}{1000}$ du volume total de l'acide carbonique, à cause des arrangements compliqués que j'ai dû employer. Même après avoir maintenu le courant de gaz pendant vingt-quatre heures, ce résidu se faisait remarquer; et en par-

lant de quelques-uns des résultats que j'ai obtenus en soumettant ce gaz à des pressions très-élevées, la présence de cette petite quantité d'air ne doit pas être négligée. On scellait alors le tube capillaire en *a*, puis on fermait l'autre extrémité du tube, et on la plongeait sous une surface de mercure pur, contenu dans une capsule de verre. On ouvrait le tube en *f* sous la surface du mercure, et l'on en chassait une petite quantité de gaz par l'application de la chaleur. Le gaz en se refroidissant se contracta et fut remplacé par une petite colonne de mercure. On transférait alors la capsule contenant l'extrémité inférieure du tube de verre sous le récipient de la machine pneumatique; et, en faisant le vide partiel, on parvint à retirer à peu près le quart de la quantité totale du gaz. Au moment que la pression atmosphérique se rétablissait, une colonne de mercure entrait dans le tube et occupait la place du gaz qui avait été chassé. On retirait ensuite la partie inférieure du tube de dessous la surface du mercure dans la capsule, et, en faisant encore le vide, l'on réussit, avec quelque précaution, à réduire la colonne de mercure à telle longueur voulue. Le tube rempli de cette manière présentait l'apparence comme dans la *fig.* 7.

J'avais tracé deux lignes, l'une à *d*, l'autre à *e*, dans la partie étroite du tube, à une distance de 10 millimètres l'une de l'autre; et la capacité de la partie du tube comprise entre un trait près de *a* et la ligne *d*, et celle de la partie entre le même trait près de *a* et la ligne *e*, avaient été déterminées en remplissant le tube de mercure à une température connue, et en pesant ensuite le mercure. On mettait alors le tube dans une position rigoureusement horizontale et on l'attachait à une des branches d'un long tube en U rempli de mercure. Chaque branche de ce tube en U a 600 millimètres de longueur et 11 millimètres de diamètre. En faisant sortir du mercure de la branche extérieure du tube en U, on obtenait un vide partiel, et la co-

lonne de mercure *mn* entrait dans le tube étroit *df*. A cause de la différence de capacité de cette partie du tube, la colonne de mercure était quatre fois plus longue qu'auparavant. Avec un peu de soin, il était facile de régler la pression de manière à ce que l'extrémité de la colonne de mercure coïncidât avec la ligne *e*. Cette opération étant finie, on déterminait avec soin la différence entre le niveau du mercure dans les deux branches du tube en U à l'aide d'un cathétomètre, et l'on notait en même temps la hauteur du baromètre et la température. Le même procédé se répétait en repoussant le gaz jusqu'à *d*. Il en résultait deux séries d'observations indépendantes qui permettaient de calculer le volume du gaz à 0 degré C. et 760 millimètres; les résultats ainsi obtenus s'accordent ordinairement au $\frac{1}{1000}$ du volume entier. Le tube, après avoir été détaché du tube en U, fut découpé près de la ligne *e*; cela fait, il était prêt à être introduit dans l'appareil à pression.

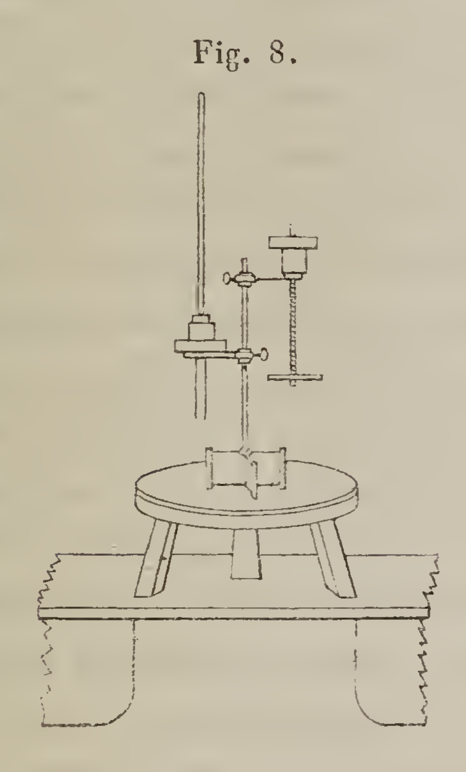
Les tubes capillaires furent calibrés avec soin et leur capacité moyenne fut déterminée par le poids d'une colonne de mercure dont la longueur et la position dans le tube étaient exactement observées. La capacité moyenne de 1 millimètre du tube à air, dont je me suis servi dans ces expériences, était de $0^{cc},0002477$, et celle du tube à acide carbonique de $0^{cc},0003376$. Une table, construite avec soin, donnait la capacité corrigée des deux tubes capillaires pour chaque millimètre de leur longueur, à partir de l'extrémité fermée. On y faisait une correction de $0^{mm},5$ pour le petit cône formé en scellant le tube.

Afin de simplifier la description, j'ai décrit ces opérations comme ayant été faites avec le tube détaché; mais dans les expériences actuelles, le tube a été inséré dans la pièce inférieure de l'appareil avant d'être rempli de gaz (*fig*. 8).

La construction de l'appareil dont je me suis servi dans ces recherches s'explique facilement à l'aide des *fig*. 3 et 4

(p. 211), où l'on en peut voir une coupe dans sa forme la plus simple. Deux rebords massifs de laiton sont solide-

Fig. 8.



ment attachés aux extrémités d'un tube de cuivre tiré à froid et très-solide. Ces rebords laissent boulonner aux extremités de ce tube deux montures de laiton, au moyen de verrous d'acier, et les jonctions sont rendues imperméables par l'insertion de rondelles de cuir. La pièce inférieure (*fig.* 8) porte une vis d'acier de 180 millimètres de longueur et de 4 millimètres de diamètre, et la distance d'un filet à l'autre est de $0^{mm},5$. La vis est bourrée avec soin, et il n'y a point de fuite, même à une pression de 400 atmosphères. Une pièce semblable, attachée au rebord supérieur, porte le tube de verre qui contient le gaz à comprimer. L'appareil, avant d'être serré, est rempli d'eau, et l'on obtient la pression en faisant pénétrer la vis d'acier dans l'eau.

Dans l'appareil composé (*fig.* 5 et 6, p. 212), les arrangements à l'intérieur sont les mêmes que dans la forme simple. Une communication est établie par *ab* entre les deux parties de l'appareil. Il est indifférent laquelle des

deux vis on tourne, parce que la pression se répand immédiatement dans tout l'appareil et se communique aux deux gaz par l'intermédiaire des colonnes mobiles de mercure. L'emploi des deux vis sert à mieux régler la pression. La *fig.* 5 représente l'appareil sans accessoires; la *fig.* 6 montre les arrangements à l'aide desquels on maintient les tubes capillaires et tout l'appareil à toute température voulue. Les tubes capillaires sont entourés chacun d'une boîte métallique, de forme rectangulaire, fermée par des glaces sur le devant et par derrière. Au moyen d'un courant d'eau qui circulait dans ces boîtes, on a pu maintenir les tubes capillaires à des températures voulues quelconques. La même figure fait voir l'arrangement pour obtenir un courant d'eau chaude autour du tube à acide carbonique. Le corps de l'appareil est enfermé dans un vase extérieur rempli d'eau à la température de l'appartement. Cette dernière précaution est nécessaire si l'on veut faire des observations exactes.

On faisait accorder autant que possible la température de l'eau autour du tube à air avec celle de l'appartement, tandis que la température de l'eau qui entourait le tube à acide carbonique a varié dans les différentes expériences entre 13 et 48 degrés C. Dans les expériences qui forment le sujet de ce Mémoire, il a fallu employer une pression d'environ 40 atmosphères avant que le mercure se montrât dans la partie capillaire du tube à air. Les volumes de l'air et de l'acide carbonique étaient déterminés au moyen d'un cathétomètre, et les résultats étaient exacts jusqu'au $0^{mm},05$. Pour fixer la température de l'eau qui entourait le tube à acide carbonique, je me suis servi d'un thermomètre que j'avais gradué moi-même selon une échelle arbitraire. Cet instrument, et trois autres semblables que j'avais construits il y a quelques années, donnaient des indications si précises, qu'après avoir fait la réduction

en degrés, la différence entre les résultats était presque nulle.

Je n'ai pas essayé de calculer la pression absolue d'après les changements observés du volume d'air dans le tube à air. Il faudrait pour cela connaître, non-seulement les déviations de la loi de Mariotte, qui ont lieu pour l'air atmosphérique en dedans des limites de la pression employée dans ces expériences, mais aussi les changements de capacité du tube capillaire produit par la pression à son intérieur. Je me propose de considérer dans un futur Mémoire ce problème, dont la solution doit être cherchée plutôt par des expériences indirectes que directes. Quant à la déviation de la loi de Mariotte dans le cas de l'air atmosphérique, elle correspond, selon les expériences de M. Regnault, à une erreur apparente d'un peu plus d'un quart d'une atmosphère pour une pression de 20 atmosphères, et selon celles de Natterer, à une erreur d'environ une atmosphère pour une pression de 107 atmosphères. Il est évident que ces données sont imparfaites, c'est pourquoi je n'ai pas essayé de calculer les pressions exactes d'après les changements de volume observés dans le tube à air. D'ailleurs, il sera facile d'appliquer les corrections pour la vraie pression quand leur valeur sera connue, et pour la discussion des résultats dans ce Mémoire elles ne sont pas nécessaires. Les incertitudes dans le manomètre n'entraîneront guère un changement perceptible dans la forme générale des courbes qui représentent les changements de volume de l'acide carbonique, et elles n'auront aucune influence sur les conclusions générales auxquelles je suis arrivé. Il faut ajouter cependant que, quand je parle de la pression telle qu'elle est indiquée par la contraction apparente de l'air dans le tube à air, je veux dire la pression approximative.

Pour calculer la capacité en centimètres cubes qui correspond au poids du mercure contenu dans une partie

quelconque d'un tube de verre, je me suis servi de la formule suivante :

$$c = w \frac{1 + 0,000154t}{13,596} 1,00012,$$

dans laquelle c est la capacité en centimètres cubes, w le poids qui remplissait le tube à la température t, 0,000154 le coefficient de la dilatation apparente du mercure dans un tube de verre, 13,596 la densité du mercure à zéro degré, et 1,00012 la densité de l'eau à 4 degrés.

Le volume du gaz v, à la température de zéro, et sous la pression de 760 millimètres, se déduit de deux séries d'observations ainsi qu'il suit,

$$v = c \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{h - d}{760},$$

où c représente la capacité du tube (*fig.* 7, p. 212) de a jusqu'à d, ou de a jusqu'à e, t la température, α le coefficient de dilatation du gaz par la chaleur (0,00366 pour l'air, 0,00370 pour l'acide carbonique), h la hauteur du baromètre réduite à zéro et à la latitude de 45 degrés, d la différence de niveau des colonnes de mercure dans les deux branches du tube en U.

Après avoir ainsi déterminé les volumes de l'air et de l'acide carbonique avant la compression, à zéro et 760 millimètres, il était facile de calculer leurs volumes sous la même pression de 760 millimètres, mais aux températures auxquelles les gaz comprimés étaient observés, et d'en déduire la valeur des fractions qui représentent la diminution de volume. Mais les fractions ainsi obtenues ne donnent pas des résultats immédiatement comparables entre l'air et l'acide carbonique. Quoique les tubes capillaires dans l'appareil (*fig.* 6, p. 212) soient en communication avec le même réservoir, la pression sur les deux gaz n'est pas tout à fait égale, à cause de la hauteur différente des colonnes de mercure dans ces tubes. Dans le tube à acide

carbonique, la colonne de mercure était toujours plus longue que dans le tube à air; ainsi la pression dans celui-ci était un peu plus grande que dans le tube à acide carbonique. La différence entre la hauteur des colonnes de mercure dépassait rarement 200 millimètres, ou à peu près le quart d'une atmosphère. Il fallait toujours faire cette correction, et aussi une autre de 7 millimètres pour la différence de dépression capillaire dans les deux tubes.

Afin de montrer plus clairement les méthodes de réduction, j'ajoute les détails d'une expérience.

Volume de l'air, à zéro et sous une pression de 760 millimètres, calculé d'après les observations faites quand l'air était dilaté de *a* en *e*, $0^{cc},3124$.

Volume du même air, selon les observations faites quand l'air était dilaté de *a* en *d*, $0^{cc},3122$.

Volume moyen de l'air à zéro et sous une pression de 760 millimètres, $0^{cc},3123$.

Les volumes de l'acide carbonique, calculés de la même manière, après deux observations indépendantes, étaient $0^{cc},3096$ et $0^{cc},3094$. Volume moyen, $0^{cc},3095$.

La longueur de la colonne d'air dans le tube capillaire à $10^{o},76$, était de $272^{mm},9$, ce qui correspond à $0^{cc},006757$. D'où il suit que

$$\delta' = \frac{0,006757}{0,3123 \times 1,0394} = \frac{1}{48,04}.$$

Mais comme la différence de hauteur entre les colonnes de mercure dans le tube à air et dans le tube à acide carbonique, après avoir tenu compte de la différence dans la dépression capillaire, était de 178 millimètres, il est nécessaire de faire encore une correction (savoir $\frac{178}{760}$ d'une atmosphère), afin qu'on puisse établir une comparaison exacte entre la compression dans les deux tubes. La valeur définitive de δ, c'est-à-dire de la fraction qui représente le rapport du volume de l'air comprimé, à la température

de l'expérience, à son volume à la même température et sous la pression d'une atmosphère, est donc

$$\delta = \frac{1}{47,81}.$$

La longueur correspondante de la colonne d'acide carbonique dans son tube capillaire, à la température de 13°,22, était de 124^{mm},6 équivalant à 0^{cc},004211, d'où résulte la fraction correspondante pour l'acide carbonique

$$\varepsilon = \frac{0,004211}{0,3095 \times 1,0489} = \frac{1}{77,09}.$$

Il s'ensuit que la même pression qui réduisait un certain volume d'air à 10°,76, au $\frac{1}{47,81}$ de son volume à la même température et sous la pression d'une atmosphère, a réduit l'acide carbonique à 13°,22 au $\frac{1}{77,09}$ de son volume à la même température de 13°,22 et sous la pression d'une atmosphère. En d'autres termes, si l'on admet que la compression de l'air donne la mesure approximative de la pression, on peut dire que sous une pression d'environ 47^{atm},8, l'acide carbonique, à une température de 13°, 22, se réduit au $\frac{1}{77,09}$ de son volume sous la pression d'une atmosphère.

Dans les Tables suivantes, δ est la fraction qui représente la proportion entre les volumes de l'air après et avant la compression, ε la fraction correspondante pour l'acide carbonique, t et t' les températures de l'air et de l'acide carbonique, l le nombre de volumes que 17000 volumes d'acide carbonique à zéro et 760 millimètres de pression occuperaient à la température à laquelle l'observation a été faite sous la pression indiquée par le tube à air. Les valeurs de l sont les ordonnées des courbes représentées dans la *fig.* 9 (p. 223) [1].

---

[1] Comme l est le volume entier auquel l'acide carbonique est réduit, il ne représente pas toujours une substance homogène, mais quelquefois un

TABLE I. — *L'acide carbonique à* 13°,1.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{47,50}$	10°,75	$\frac{1}{76,16}$	13°,18	234,1
$\frac{1}{48,76}$	10,86	$\frac{1}{80,43}$	13,18	221,7
$\frac{1}{48,89}$	10,86	$\frac{1}{80,90}$	13,09	220,3
$\frac{1}{49,00}$	10,86	$\frac{1}{105,9}$	13,09	168,2
$\frac{1}{49,08}$	10,86	$\frac{1}{142,0}$	13,09	125,5
$\frac{1}{49,15}$	10,86	$\frac{1}{192,3}$	13,09	92,7
$\frac{1}{49,28}$	10,86	$\frac{1}{268,8}$	13,09	66,3
$\frac{1}{49,45}$	10,86	$\frac{1}{342,8}$	13,09	52,0
$\frac{1}{49,63}$	10,86	$\frac{1}{384,9}$	13,09	46,3
$\frac{1}{50,15}$	10,86	$\frac{1}{462,9}$	13,09	38,5
$\frac{1}{50,38}$	10,86	$\frac{1}{471,5}$	13,09	37,8
$\frac{1}{54,56}$	10,86	$\frac{1}{480,4}$	13,09	37,1
$\frac{1}{75,61}$	10,86	$\frac{1}{500,7}$	13,09	35,6
$\frac{1}{90,43}$	10,86	$\frac{1}{510,7}$	13,09	34,9

A 13°,1 la liquéfaction commence sous la pression de $48^{atm},89$ mesurée par la contraction de l'air dans le tube à air. On n'a pu fixer ce point par des observations directes, parce que la moindre quantité visible de

mélange de gaz et de liquide. Dans l'exemple cité dans le texte, on en obtient la valeur par la formule qui suit :

$$l = 17000 \frac{0,004211}{0,3095} = 231,3.$$

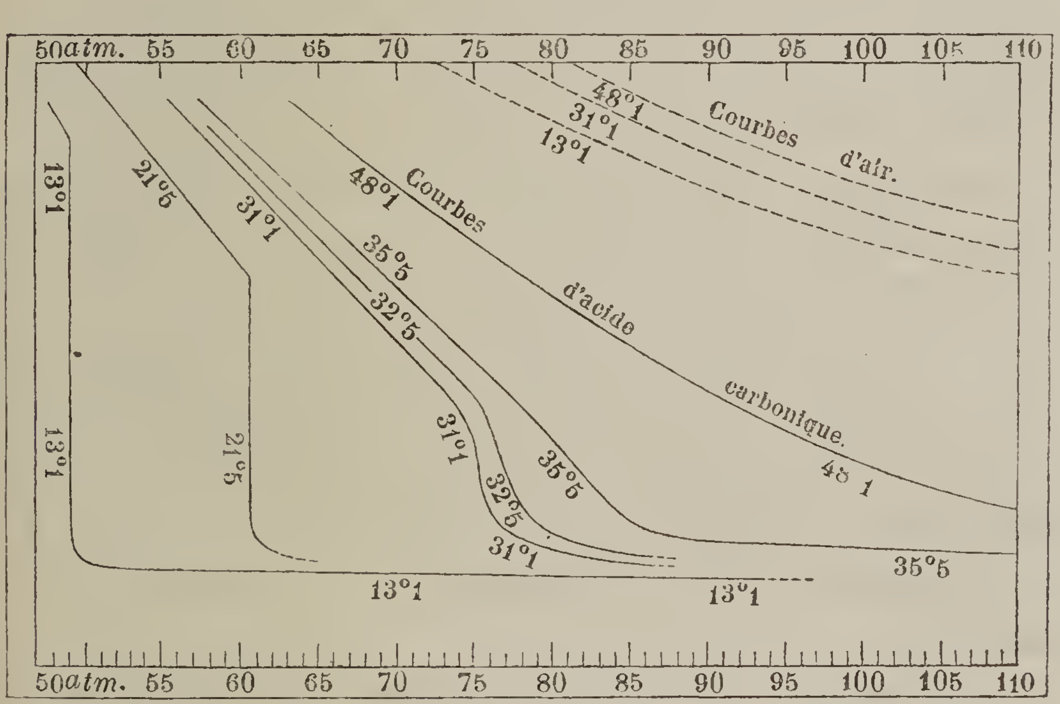
Quand l est homogène, $\frac{1}{\varepsilon}$ représente la densité de l'acide carbonique, par rapport au gaz acide carbonique, à la température t' et sous la pression d'une atmosphère.

liquide représentait une colonne de gaz de 2 ou 3 millimètres au moins de longueur. Mais on pouvait le déterminer d'une manière indirecte, en observant le volume du gaz à 0°,2 ou 0°,3 au-dessus du point de liquéfaction, et en calculant la contraction que le gaz a dû subir en se refroidissant jusqu'à la température où la liquéfaction commençait. On peut remarquer que pour faire marcher la liquéfaction, il fallait augmenter un peu la pression dans la première période même de l'expérience. Ainsi, toutes réductions faites, le manomètre à air indiquait une augmentation de la pression d'environ le quart d'une atmosphère (savoir de $48^{atm},89$ à $49^{atm},15$) pendant la condensation du premier et du second tiers de l'acide carbonique. Selon la théorie, la pression n'aurait pas dû changer du commencement jusqu'à la fin de la liquéfaction. Cette anomalie apparente s'explique par la présence de la trace d'air (environ le $\frac{1}{500}$) dans l'acide carbonique, dont il a été déjà question. L'accroissement de pression qu'exigeait la liquéfaction complète du gaz s'explique par la présence de cette petite quantité d'air. Supposons qu'un certain volume d'acide carbonique contienne $\frac{1}{500}$ d'air, cette quantité d'air sera répandue dans un espace 500 fois plus grand que si la même quantité d'air se trouvait toute seule. Que l'on comprime ce mélange jusqu'à ce que la pression ait atteint 50 atmosphères, l'air sera alors répandu dans un espace 10 fois plus grand que celui qu'il occuperait s'il était isolé et sous la pression d'une atmosphère; c'est-à-dire cette même quantité d'air sera répandue dans l'espace qu'elle occuperait à part et sous la pression de $\frac{1}{10}$ d'une atmosphère. Pendant la liquéfaction, il faudra ajouter de la pression pour condenser cette petite quantité d'air, et pour la réduire à la moitié de son volume, il faudra une pression additionnelle de $\frac{1}{10}$ d'une atmosphère. En effet, les résultats obtenus par l'expérience confirment ce calcul. Il s'ensuit de même que si l'on prend un mélange d'air et d'acide carbonique, par

exemple des volumes égaux de ces deux gaz, il faudrait, une fois la liquéfaction commencée, augmenter la pression de plusieurs atmosphères pour liquéfier tout l'acide carbonique. Au reste, des expériences directes ont montré que cette conclusion est juste.

La petite quantité d'air dans l'acide carbonique trouble la liquéfaction d'une manière marquée, lorsque la presque totalité de l'acide carbonique est liquéfiée, et que par conséquent le volume de l'air, par rapport à celui de l'acide carbonique non encore condensé, est considérable. Elle résistait pendant quelque temps à se laisser absorber par le liquide, mais lorsque la pression s'élevait jusqu'à $50^{atm},4$, l'absorption devenait complète. Si l'acide carbonique avait été absolument pur, la partie de la courbe pour la température de $13^{\circ},1$ (*fig.* 9), qui représente la descente de l'état

Fig. 9.



gazeux à l'état liquide, aurait été sans doute une ligne droite dans toute sa longueur, et parallèle aux lignes d'égale pression.

TABLE II. — *L'acide carbonique à* 21°,5.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{46,70}$	8°,63	$\frac{1}{67,26}$	21°,46	272,9
$\frac{1}{60,05}$	8,70	$\frac{1}{114,7}$	21,46	160,0
$\frac{1}{60,59}$	8,70	$\frac{1}{174,8}$	21,46	105,0
$\frac{1}{60,55}$	8,70	$\frac{1}{240,5}$	21,46	76,3
$\frac{1}{61,00}$	8,70	$\frac{1}{367,7}$	21,46	49,9
$\frac{1}{62,21}$	8,70	$\frac{1}{440,0}$	21,46	41,7
$\frac{1}{62,50}$	8,70	$\frac{1}{443,3}$	21,46	41,4

La courbe qui représente les résultats obtenus à la température de 21°, 5, s'accorde, dans sa forme générale, avec celle pour 13°, 1, ainsi qu'on peut le voir dans la figure ci-dessus. A une température de 13°, 1, et sous une pression d'environ 49 atmosphères, le volume de l'acide carbonique n'est guère plus que les $\frac{3}{5}$ du volume qu'occuperait un gaz parfait sous les mêmes conditions. Après la liquéfaction, l'acide carbonique cède à la pression beaucoup plus que les liquides ordinaires, et sa compressibilité semble diminuer à mesure que la pression augmente. La grande dilatabilité de l'acide carbonique liquide par la chaleur, que Thilorier a observée le premier, est confirmée par ces recherches.

Les expériences de la série suivante ont été faites à la température de 31°, 1, c'est-à-dire 0°, 2 au-dessus du point auquel l'acide carbonique, par la pression seule, peut prendre visiblement la forme d'un liquide. Depuis que j'annonçai ce résultat en 1863, j'ai fait de nouvelles expériences pour fixer avec précision la température de ce point critique dans le cas de l'acide carbonique. Il résulte, de

trois expériences concordantes, que cette température est de 30°,92 C. ou 87°,7 F. Bien que pour quelques degrés au-dessus de cette température on puisse observer une descente rapide, sous l'influence d'un petit accroissement de pression, il ne se produit néanmoins aucune séparation de l'acide carbonique en deux états distincts de la matière; du moins, aucun indice d'une telle séparation ne se fait voir par l'action de la lumière, même quand le gaz se réduit au volume auquel on pouvait s'attendre qu'il se liquéfiât. Si l'on fait varier la pression ou la température, ayant toujours soin que celle-ci reste au-dessus de 30°92, les grands changements de densité, près de ce point critique, produisent ces mouvements ondulatoires dont j'ai déjà parlé, et qui ressemblent beaucoup, mais sous une forme plus exagérée, à ce que l'on voit pendant le mélange de deux liquides de densités différentes, ou quand des colonnes d'air chauffées montent à travers des couches plus froides. On peut facilement régler la pression de manière à ce qu'une moitié du tube soit remplie par du gaz non condensé, et l'autre moitié par du liquide condensé. Lorsqu'on fait descendre la température au-dessous du point critique, cette séparation se reconnaît aisément par la surface de démarcation visible entre le liquide et le gaz, et par le changement de position sur cette surface de l'image d'une ligne verticale quelconque placée derrière le tube. Mais au-dessus de 30°92, on n'aperçoit aucun de ces phénomènes, et l'observation la plus exacte ne peut faire découvrir la moindre hétérogénéité dans l'acide carbonique, tel qu'il se trouve dans le tube.

Table III. — *L'acide carbonique à* 31°,1.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{54,79}$	11°,59	$\frac{1}{80,55}$	31°,17	235,4
$\frac{1}{55,96}$	11,59	$\frac{1}{83,39}$	31,22	227,4
$\frac{1}{57,18}$	11,58	$\frac{1}{86,58}$	31,15	219,0
$\frac{1}{58,46}$	11,55	$\frac{1}{90,04}$	31,19	210,6
$\frac{1}{59,77}$	11,41	$\frac{1}{93,86}$	31,18	202,0
$\frac{1}{61,18}$	11,40	$\frac{1}{98,07}$	31,20	193,3
$\frac{1}{62,67}$	11,44	$\frac{1}{103,1}$	31,19	183,9
$\frac{1}{64,27}$	11,76	$\frac{1}{109,6}$	31,13	173,0
$\frac{1}{65,90}$	11,73	$\frac{1}{116,2}$	31,19	163,2
$\frac{1}{67,60}$	11,63	$\frac{1}{124,4}$	31,15	152,4
$\frac{1}{69,39}$	11,55	$\frac{1}{134,5}$	31,03	140,9
$\frac{1}{71,25}$	11,40	$\frac{1}{147,8}$	31,06	128,2
$\frac{1}{73,26}$	11,45	$\frac{1}{169,0}$	31,09	112,2
$\frac{1}{73,83}$	13,00	$\frac{1}{174,4}$	31,08	108,7
$\frac{1}{75,40}$	11,62	$\frac{1}{311,1}$	31,06	60,9
$\frac{1}{77,64}$	11,65	$\frac{1}{369,1}$	31,06	51,3
$\frac{1}{79,92}$	11,16	$\frac{1}{383,0}$	31,10	49,4
$\frac{1}{82,44}$	11,23	$\frac{1}{395,7}$	31,07	47,9
$\frac{1}{85,19}$	11,45	$\frac{1}{405,5}$	31,05	46,7

La représentation graphique de ces expériences à 31°,1 diffère d'une manière frappante des courbes qui correspondent aux températures inférieures, comme on peut le voir dans la *fig.* 9 (p. 223). Les lignes pointées dans cette figure représentent une partie des courbes d'un gaz parfait (supposé pris sous même volume, à une température

de zéro et sous la pression d'une atmosphère, que l'acide carbonique) aux températures de 13°,1, 31°,1 et 48°,1. On observera que le volume de l'acide carbonique, à la température de 13°,1, diminue d'une manière assez régulière, mais cependant beaucoup plus rapide qu'il ne devrait faire selon la loi de Mariotte, jusqu'à ce que la pression soit arrivée vers 73 atmosphères. La diminution de volume marche ensuite très-vite, et lorsque la pression s'accroît de 73 à 75 atmosphères, c'est-à-dire seulement de $\frac{1}{37}$ de la pression totale, le volume se réduit à peu près à la moitié. Cependant la descente n'est pas abrupte, comme dans le cas de la formation du liquide à des températures inférieures, et pour la pousser jusqu'au bout, il faut une augmentation constante de la pression. Comme je l'ai déjà dit, il n'y a, à aucune période de cette descente, la moindre apparence de l'existence simultanée dans le tube de deux états de la matière. Au dessus de 77 atmosphères, l'acide carbonique à 31°,1, cède beaucoup moins à la pression qu'auparavant; et il est déjà réduit presque au volume qu'il aurait dû occuper comme liquide à la température de l'observation.

TABLE IV. — *L'acide carbonique à* 32°,5.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{57,38}$	12°,10	$\frac{1}{85,90}$	32°,50	221,7
$\frac{1}{71,52}$	12,15	$\frac{1}{140,3}$	32,34	135,6
$\frac{1}{73,60}$	12,30	$\frac{1}{156,0}$	32,45	122,0
$\frac{1}{74,02}$	12,30	$\frac{1}{159,9}$	32,46	119,1
$\frac{1}{76,25}$	12,40	$\frac{4}{191.7}$	32,38	99,3
$\frac{1}{78,52}$	12,50	$\frac{1}{311,8}$	32,48	61,1
$\frac{1}{79,77}$	12,35	$\frac{1}{351,3}$	32,54	54,2
$\frac{1}{84,90}$	12,35	$\frac{1}{387,8}$	32,75	49,1

TABLE V. — *L'acide carbonique à 35°,5.*

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{56,80}$	15°,68	$\frac{1}{82,72}$	35°,49	232,5
$\frac{1}{59,34}$	15,70	$\frac{1}{88,94}$	35,54	216,2
$\frac{1}{62,15}$	15,66	$\frac{1}{96,41}$	35,52	199,5
$\frac{1}{65,23}$	15,66	$\frac{1}{106,0}$	35,51	181,4
$\frac{1}{68,66}$	15,75	$\frac{1}{118,4}$	35,47	162,4
$\frac{1}{72,45}$	15,79	$\frac{1}{135,1}$	35,48	142,3
$\frac{1}{76,58}$	15,52	$\frac{1}{161,2}$	35,55	119,3
$\frac{1}{81,28}$	15,61	$\frac{1}{228,0}$	35,55	84,4
$\frac{1}{86,60}$	15,67	$\frac{1}{351,9}$	35,48	54,6
$\frac{1}{89,52}$	15,67	$\frac{1}{373,7}$	35,50	51,5
$\frac{1}{92,64}$	15,64	$\frac{1}{387,9}$	35,61	49,6
$\frac{1}{99,57}$	15,61	$\frac{4}{411,0}$	35,55	46,8
$\frac{1}{107,6}$	15,47	$\frac{1}{430,2}$	35,53	44,7

TABLE VI. — *L'acide carbonique à 48°,1.*

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{62,60}$	15°,67	$\frac{1}{86,45}$	47°,95	231,5
$\frac{1}{68,46}$	15,79	$\frac{1}{99,39}$	48,05	201,4
$\frac{6}{75,58}$	15,87	$\frac{1}{117,8}$	48,12	170,0
$\frac{1}{84,35}$	15,91	$\frac{1}{146,8}$	48,25	136,5
$\frac{4}{95,19}$	15,83	$\frac{1}{198,5}$	48,13	100,8
$\frac{1}{109,4}$	16,23	$\frac{1}{298,4}$	48,25	67,2

La courbe de 32°,5, ressemble beaucoup à celle de 31°,1; cependant la descente est moins abrupte que dans celle-ci. Dans les expériences faites à la température de 35°,5, la pression va de 57 jusqu'au-dessus de 107 atmosphères. La descente est ici beaucoup moins rapide qu'à des températures inférieures, et elle a perdu presque entièrement son caractère abrupte. Elle est la plus marquée entre 76 et 87 atmosphères, où une augmentation d'un septième de la pression réduit le volume du gaz à la moitié. Sous 107 atmosphères, le volume de l'acide carbonique est devenu presque conforme à celui qu'il aurait dû occuper s'il provenait directement de l'acide carbonique liquide, selon la loi de dilatation de ce corps par la chaleur.

La courbe qui correspond à la température de 48°,1 est pleine d'intérêt. La descente plus ou moins abrupte que l'on observe aux températures inférieures a presque, sinon tout à fait, disparu; et la courbe s'approche par sa forme de celle qui présenterait les changements de volume d'un gaz parfait. En même temps, la contraction est plus considérable qu'elle ne devrait être selon la loi de Mariotte. Sous une pression de 109 atmosphères, l'acide carbonique s'approche rapidement du volume qu'occuperait ce gaz, s'il provenait directement de la dilatation du liquide; et si l'expérience n'avait pas été interrompue par l'explosion d'un des tubes, il y aurait eu sans doute identité absolue de volume, sous une pression de 120 ou 130 atmosphères.

Je n'ai pas fait de mesures précises à des températures au-dessus de 48°,1, mais il est clair qu'à mesure que la température s'élève, la courbe doit continuer à s'approcher de celle qui représente les changements de volume d'un gaz parfait.

Il m'est arrivé souvent de soumettre l'acide carbonique à des pressions beaucoup plus fortes que celles déjà décrites sans le mesurer exactement, et je l'ai fait passer, sans brèche ni interruption, de ce qui est regardé par tout le

monde comme l'état gazeux, à ce qui est de même universellement considéré comme l'état liquide. Prenons, par exemple, un certain volume de gaz acide carbonique, à 50 degrés C. ou à une température plus élevée, et soumettons-le à une pression croissante, jusqu'à 150 atmosphères. Dans cette opération, le volume du gaz diminuera à mesure que la pression augmente, et il n'y aura nulle part diminution abrupte de volume, sans application d'une force à l'extérieur. Une fois la pression tout entière appliquée, faisons descendre la température jusqu'à ce que l'acide carbonique soit arrivé à la température ordinaire de l'atmosphère. Pendant toute cette opération, il n'y a point de brèche de continuité. On commence avec un gaz, et par une série de changements graduels qui ne présentent nulle part, ni réduction abrupte de volume, ni évolution subite de chaleur, on termine avec un liquide. L'observation la plus exacte ne fait jamais découvrir le moindre indice d'un changement d'état dans l'acide carbonique, ni de la présence simultanée, à aucune période du procédé, de deux états physiques de la matière dans le tube. En effet, on n'aurait jamais soupçonné que le gaz s'est changé en liquide, si ce changement ne s'était pas révélé par le phénomène de l'ébullition qui se manifeste au moment où l'on diminue la pression. Pour plus de clarté, j'ai divisé ce procédé en deux phases, savoir : celle de la compression de l'acide carbonique, et celle de son refroidissement ; mais ces deux opérations auraient pu s'accomplir simultanément, pourvu que l'on prît soin de régler la pression et le refroidissement, de manière que la pression ne soit jamais au-dessous de 76 atmosphères, lorsque la température de l'acide carbonique est tombée jusqu'à 31 degrés.

Nous sommes maintenant à même de considérer cette question importante : dans quelle condition l'acide carbonique se trouve-t-il, lorsqu'il passe à des températures au-dessus de 31 degrés, de l'état gazeux jusqu'au volume du

liquide, sans fournir à aucune période du procédé la moindre indication que la liquéfaction s'est produite ? L'acide carbonique reste-t-il à l'état gazeux, ou passe-t-il à l'état liquide, ou sommes-nous en face d'une condition nouvelle de la matière? Si l'expérience se faisait à 100 degrés, ou à des températures plus hautes, lorsque toute évidence d'une descente abrupte a disparu, on répondrait probablement que le gaz conserve son état gazeux pendant la compression ; et on n'hésiterait guère de l'affirmer positivement, si la pression, comme dans les expériences de Natterer, avait été appliquée à des gaz tels que l'hydrogène ou le nitrogène. D'autre part, quand l'expérience se fait avec de l'acide carbonique à des températures un peu supérieures à 31 degrés, la grande descente qui s'observe, à une certaine période du procédé, pourait porter à croire que la liquéfaction s'est produite réellement, quoiqu'il soit impossible, même à l'aide des épreuves optiques appliquées avec soin, de constater jamais la présence d'un liquide et d'un gaz au contact l'un de l'autre. Mais, contre cette manière de voir, on pourrait bien alléguer le fait qu'une augmentation de pression est toujours nécessaire si l'on veut continuer la réduction de volume ; ce qui s'oppose aux lois connues qui règlent le changement des corps de l'état gazeux à l'état liquide. En outre, à mesure que la température à laquelle est comprimé le gaz s'élève, la descente abrupte devient moins marquée, et enfin elle finit par disparaître.

La réponse à la question précédente, selon ce qui me paraît être la vraie interprétation des expériences décrites dans ce Mémoire, doit se trouver dans les relations étroites et intimes qui existent entre l'état gazeux et l'état liquide de la matière. Les états gazeux et liquide ordinaires ne sont au fond que des formes largement séparées d'une même condition de la matière, et on peut les faire passer l'un à l'autre par une série de gradations tellement insen-

sibles, que le passage ne présentera nulle part ni lacune, ni interruption de continuité. Depuis l'acide carbonique comme gaz parfait, jusqu'à l'acide carbonique comme liquide parfait, la transition peut s'accomplir, nous l'avons vu, par un procédé continu; le gaz et le liquide ne sont, en effet, que des termes éloignés d'une longue série de changements physiques continus. Sous certaines conditions de température et de pression, l'acide carbonique se trouve, il est vrai, dans ce que l'on peut décrire comme un état d'instabilité; et il passe subitement, avec évolution de chaleur, et sans application de pression additionnelle ou changement de température, au volume qu'il n'aurait pu atteindre, au moyen du procédé continu, que par un chemin long et détourné. Dans le changement abrupte qui se produit ici, on observe une différence bien marquée entre les caractères optiques et les autres propriétés physiques de l'acide carbonique qui s'est réduit en liquide, et celles de l'acide carbonique non encore changé. Ici on peut distinguer sans difficulté le liquide du gaz; mais, dans d'autres cas, cette distinction ne peut plus se faire; en effet, sous la plupart des conditions que j'ai décrites, on essayerait en vain d'assigner à l'acide carbonique l'état liquide plutôt que l'état gazeux. L'acide carbonique, à la température de 35°,5 et sous la pression de 208 atmosphères, est réduit au $\frac{1}{430}$ du volume qu'il occupait à la même température et sous la pression d'une atmosphère; mais si l'on demande, l'acide carbonique est-il alors à l'état gazeux ou à l'état liquide, cette question, ce me semble, n'admet pas de réponse définitive. L'acide carbonique, à la température de 35°,5 et sous 108 atmosphères de pression, se trouve à peu près moitié chemin entre l'état gazeux et l'état liquide; et il n'y a point de raisons solides pour l'assigner à l'état de gaz plutôt qu'à l'état de liquide. La même observation s'appliquerait avec plus de force encore à la condition dans laquelle se trouve l'acide carbonique à des températures

plus élevées et sous des pressions plus fortes que celles dont nous venons de parler. Dans l'expérience primitive de Cagniard de la Tour, ce physicien distingué a conclu que le liquide avait disparu et s'était transformé en gaz. Une légère modification des conditions de son expérience l'eût conduit à cette conclusion contraire, savoir : que ce qui d'abord avait été un gaz s'était transformé en liquide. Ces conditions sont, en effet, les états intermédiaires que prend la matière en passant, sans changement brusque de volume, ou évolution abrupte de chaleur, de l'état liquide ordinaire à l'état gazeux ordinaire.

Dans les observations qui précèdent, j'ai évité toute allusion aux forces moléculaires mises en jeu dans ces expériences. La résistance des liquides et des gaz à une pression extérieure, qui tend à produire une diminution de volume, prouve l'existence d'une force à l'intérieur d'un caractère expansif ou résistant. D'autre part, la diminution subite de volume, sans application de pression additionnelle à l'extérieur, qui se produit lorsqu'un gaz est réduit à toute température au-dessous du point critique, jusqu'au volume auquel la liquéfaction commence, ne peut guère s'expliquer autrement qu'en admettant qu'une force moléculaire attractive d'une grande intensité se met ici à agir, et surmonte la résistance à la diminution de volume, qui exige ordinairement l'application d'une force extérieure. Lorsque le passage de l'état gazeux à l'état liquide s'accomplit par le procédé continu que j'ai décrit dans les pages précédentes, ces forces moléculaires sont modifiées de manière à ne pouvoir plus surmonter, à aucune période du procédé, à elles seules, la résistance du fluide au changement de volume.

Les propriétés de l'acide carbonique décrites dans ce Mémoire n'y sont pas spéciales, mais elles se retrouvent dans tous les corps que l'on peut se procurer à l'état de gaz et de liquide. L'oxyde nitreux, l'acide chlorhydrique,

l'ammoniaque, l'éther sulfurique et le sulfure de carbone ont tous montré, sous des pressions et des températures déterminées, des points critiques et des changements rapides de volume accompagnés de mouvements ondulatoires, lorsqu'on faisait varier la température ou la pression dans le voisinage de ces points. Les points critiques de quelques-uns de ces corps se trouvaient au-dessus de 100 degrés, et, pour y faire les observations, il fallait courber le tube capillaire avant de commencer l'expérience, et le chauffer dans un bain de paraffine ou d'acide sulfurique.

La distinction entre un gaz et une vapeur a été jusqu'ici fondée sur des principes tout à fait arbitraires. L'éther à l'état gazeux s'appelle une vapeur, tandis que l'acide sulfureux au même état s'appelle un gaz; toutefois ils sont, l'un aussi bien que l'autre, des vapeurs, l'une provenant d'un liquide qui bout à + 35 degrés, l'autre d'un liquide qui bout à — 10 degrés. Ainsi on fait dépendre la distinction entre un gaz et une vapeur de la circonstance triviale que le point d'ébullition du liquide, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, se trouve au-dessus ou au-dessous de la température ordinaire de l'atmosphère. Une pareille distinction peut être de quelque utilité en pratique, mais elle n'a aucune valeur scientifique. Le point critique de température fournit un moyen pour distinguer une vapeur d'un gaz, si l'on croit important de retenir cette distinction. Beaucoup de propriétés des vapeurs dépendent de la présence du gaz et du liquide au contact l'un de l'autre, ce qui ne peut arriver, comme nous venons de voir, qu'à des températures au-dessous du point critique. Ainsi on peut définir une vapeur : un gaz à toute température au-dessous du point critique. Selon cette définition, une vapeur peut se changer en liquide par la pression seule, et par conséquent elle peut exister en présence de son propre liquide, tandis qu'un gaz ne saurait être liquéfié par pression, c'est

à-dire il ne peut être changé par pression de manière à devenir un liquide visible, se distinguant de son gaz par une surface de démarcation. Si l'on accepte cette définition, l'acide carbonique sera une vapeur au-dessous de 31 degrés, un gaz au-dessus de cette température; l'éther, une vapeur au-dessous de 200 degrés, un gaz au-dessus de cette température.

Nous avons vu que les états gazeux et liquide ne sont que des termes éloignés d'un même état de la matière, et qu'ils peuvent passer l'un à l'autre par un procédé de changements continus. Reste à résoudre un problème bien plus difficile, la continuité possible des états liquide et solide de la matière. La belle découverte, faite il y a quelques années par James Thomson, de l'influence de la pression sur la température de la liquéfaction, et vérifiée depuis par les expériences de sir W. Thomson, indique, à ce qui me semble, le chemin à suivre pour résoudre ce problème; du moins, dans le cas des corps qui se dilatent en se liquéfiant et dont les points de fusion sont élevés par la pression, il est possible que la transition pourra s'effectuer. Mais ce sujet doit se réserver à de futures recherches; pour le moment, je me bornerai à la conclusion que j'ai déjà déduite des expériences directes, que les états gazeux et liquide de la matière peuvent se transformer l'un dans l'autre par une série de changements continus et sans interruption.

MÉMOIRE SUR LES DÉRIVÉS ACÉTIQUES DES PRINCIPES HYDROCARBONÉS DE LA MANNITE ET DE SES ISOMÈRES, ET DE QUELQUES AUTRES PRINCIPES IMMÉDIATS VÉGÉTAUX;

Par M. P. SCHÜTZENBERGER.

Dès l'année 1865 j'ai annoncé, dans une Note insérée aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des*

Sciences (t. LXI, p. 485), que l'anhydride acétique réagit facilement sur un grand nombre de principes immédiats organiques faisant fonction d'alcools polyatomiques. On obtient ainsi, en très-peu de temps, une transformation totale du corps soumis à l'expérience en dérivés acétiques d'un degré de substitution plus ou moins élevé selon la dose d'anhydride, la température et la durée de l'action.

Dans cette Note préalable, je citais comme ayant particulièrement fixé mon attention : la cellulose, l'amidon, la dextrine, les gommes, les diverses matières sucrées (saccharose, lactose, glucose), le glycogène, la mannite, la dulcite; quelques glucosides naturels tels que : le tannin, la salicine, l'amygdaline; quelques matières colorantes : quercitrin, quercitrine, rhamnine, rhamnitine, lutéoline, etc. Je me réservais l'étude ultérieure de tous ces dérivés, formés par une méthode générale dont j'avais la priorité; malgré cette réserve et la publication de Mémoires ultérieurs (voir *Bulletins de la Société chimique*, 1869, n^{os} d'août et de septembre) prouvant la volonté où j'étais de poursuivre ces recherches, M. Hugo Schiff a publié récemment l'étude des dérivés acétiques de l'amygdaline obtenus par l'action de l'anhydride acétique sur l'amygdaline. Les produits qu'il décrit étaient préparés depuis longtemps dans mon laboratoire. Je crois donc être en droit de considérer le travail cité comme non avenu.

La multiplicité de composés que j'obtiens par cette méthode et le nombre considérable d'analyses que devait exiger leur étude m'ont engagé à m'associer divers élèves de mon laboratoire. M. Naudin m'a secondé dans l'étude des dérivés des principes isomères de la cellulose; M. Grange s'est occupé avec moi des dérivés de la mannite; MM. Ferrouillat et Savigny avaient entrepris l'examen de l'inuline, du tannin et de l'amygdaline.

L'action nette et rapide de l'anhydride acétique peut être utilisée : 1° pour déterminer le degré d'atomicité d'un al-

cool polyatomique ; 2° pour rechercher si un principe immédiat joue ou non le rôle d'alcool ; 3° pour la préparation et l'étude des dérivés acétiques difficiles à obtenir autrement ; l'emploi de l'anhydride acétique offre, sur celui du chlorure d'acétyle, l'avantage d'éviter la formation d'acide chlorhydrique, qui, dans beaucoup de cas, peut altérer les substances mises en expérience ; de plus la réaction se fait très-souvent en vase ouvert, ou tout au moins n'exige qu'une faible pression, car elle commence entre 130 et 160 degrés.

I. — Cellulose et anhydride acétique.

La cellulose qui a servi à mes expériences était du coton cardé ou du papier Berzelius. L'attaque de la cellulose ne se fait qu'en vase clos, à une température dépassant le point d'ébullition de l'anhydride.

Avec 1 partie de cellulose et 6 à 8 parties d'acide anhydre, chauffées à 180 degrés pendant une ou deux heures, on obtient une dissolution complète de la substance solide, avec formation d'un sirop épais brun foncé, par suite de l'altération partielle de la matière organique. Ce sirop, versé dans l'eau, donne un précipité floconneux abondant, grisâtre et épais, assez semblable à de la gelée d'albumine précipitée dans un liquide concentré.

Lavée par décantation, à l'eau chaude ou sur un filtre, jusqu'à élimination complète de l'acide, la masse est séchée et reprise par l'acide acétique cristallisable qui la dissout. La liqueur brune se décolore très-bien par le noir animal lavé. Filtrée, elle passe tout à fait limpide et incolore, et donne avec l'eau un précipité blanc, floconneux, qui se réduit par la dessiccation en une poudre tout à fait blanche représentant la cellulose acétique pure. Celle-ci, en effet, se décompose très-facilement, par l'ébullition avec les alcalis étendus, en acétate et en cellulose régénérées. Elle est in-

soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine; soluble dans l'acide acétique cristallisable et dans l'acide sulfurique concentré, l'eau la reprécipite intacte.

Séchée à 120 degrés, elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

1°	Matière,	0,311;	acide carbonique,	0,5645;	eau,	0,164.
2°	»	0,467	» »	0,8545	»	0,2445.
3°	»	0,990;	soude normale, à 1 équivalent par litre, employée pour la saturation.			10^{cc},3.
4°	»	1,322;	soude normale, à 1 équivalent par litre, employée pour la saturation.			13^{cc},6.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^{12}H^{16}O^{8} = C^{6}H^{7}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{5}$$

de la cellulose triacétique.

			1.	2.	3.	4.
C^{12}	144	50,00	49,50	49,90	»	»
H^{16}	16	5,56	5,85	5,81	»	»
O^{8}	128	44,44	»	»	»	»
	228	100,00				
Acétyle $(C^2H^3O)^3$.	129	44,79	»	»	44,73	44,22

La cellulose triacétique observée au polaristrobomètre de M. Wilde, en solution acétique concentrée sur une longueur de 20 centimètres, n'offre pas la moindre trace de déviation, ce qui semblerait indiquer que la cellulose elle-même est inactive; cependant le collodion normal déviant à droite, on peut supposer que la très-faible activité inhérente à la cellulose est presque annulée par la forte proportion d'acétyle engagé dans la combinaison.

Quels que soient la durée du chauffage et l'excès d'anhydride employé, on n'obtient pas de terme acétique plus élevé.

Ce résultat, concordant avec celui que fournit l'acide

azotique, tend à prouver que la cellulose est un alcool triatomique de formule

$$\left.\begin{matrix} C^6H^7O^2 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

En diminuant la dose d'anhydride et en abaissant la température de réaction à 150 degrés, le coton se gonfle sans se dissoudre, en donnant des dérivés moins élevés (mono et di), qui, en raison de leur insolubilité dans tous les dissolvants, ne peuvent être purifiés et séparés de la cellulose non attaquée. Ces dérivés sont extrêmement solubles dans l'acide sulfurique concentré qui les liquifie instantanément.

II. — Matière amylacée et anhydride acétique.

La facilité avec laquelle l'anhydride acétique attaque la matière amylacée varie beaucoup avec l'état d'agrégation de cette substance et aussi avec la pureté de l'anhydride. Certains échantillons d'amidon sont dissous énergiquement en vase ouvert, d'autres exigent l'intervention d'une température plus élevée.

La plus ou moins grande pureté de l'anhydride peut aussi influer sur la température de la réaction.

Vers 140 degrés, si l'anhydride employé à la dose de 2,5 à 3 parties n'est pas tout à fait pur, et contient de 10 à 15 p. 100 d'acide monohydraté, l'amidon se gonfle beaucoup sans se dissoudre, ou en ne se dissolvant que partiellement.

La masse lavée à l'eau donne une substance blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique monohydraté, ne bleuissant pas par l'iode et saponifiable par les alcalis caustiques, avec régénération de matière amylacée, insoluble et bleuissant par l'iode.

Ce corps, séché à 120 degrés, a donné à l'analyse les

nombres suivants :

1° Matière, 0,405; ac. carbonique, 0,7435; eau, 0,2055;
2° » 1,751; soude normale à 1 équiv. par litre, 18cc,3,

nombres qui, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5 = C^{12}H^{16}O^8$$

de l'amidon triacétique.

			1.	2.
C^{12}	144	50,00	50,00	»
H^{16}	16	5,56	5,63	»
O^8	128	44,44	»	»
	288	100,00	»	»
Acétyle^3.....	129	44,79	»	44,94

Si l'on chauffe vers 150 degrés le mélange d'amidon et d'acide acétique anhydre, la masse gonflée se dissout en donnant un sirop ambré, d'où l'eau précipite une matière blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; soluble dans l'acide acétique cristallisable.

Ce corps, que l'on purifie facilement, en opérant comme avec la cellulose acétique, et que l'on peut obtenir parfaitement blanc, se saponifie rapidement sous l'influence des alcalis étendus à 100 degrés. Dans ces conditions, il se dissout. Le liquide exactement neutralisé renferme de l'acétate de soude et bleuit par l'iode; l'alcool en précipite une substance blanche très-soluble, bleuissant par l'iode et offrant tous les caractères de l'amidon soluble.

Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

1° Matière, 0,551; ac. carbonique, 1,001; eau, 0,275;
2° » 1,462; soude normale à 1 équiv. par litre, 15cc, 3,

qui, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$$

			1.	2.
C^{12}..........	144	50,00	49,54	»
H^{16}..........	16	5,56	5,54	»
O^{8}..........	128	44,44	»	»
	288	100,00	»	»
Acétyle³.....	129	44,79	»	45,00

Le dérivé triacétique insoluble dans l'eau formé à 150 degrés représente l'amidon soluble triacétique. Il dévie fortement à droite le plan de polarisation. Une solution acétique contenant $9^{gr},10$ pour 100 centimètres cubes donne, avec un tube de 10 centimètres, avec la lumière d'un bec de gaz, une déviation de 11 degrés, d'où

$$(\alpha) = 120^{\circ},8.$$

Le pouvoir rotatoire de l'amidon soluble, est, d'après M. Béchamp, égal à 216 degrés au moment de la solution. L'amidon soluble acétique, contenant 55 pour 100 de substance active, doit, d'après le calcul, avoir un pouvoir rotatoire égal à 118°,8. On voit que l'expérience s'accorde à peu de chose près avec le calcul. A une température plus élevée, on obtient un produit analogue également triacétique, mais qui, à la saponification, ne donne plus que de la dextrine.

Quelles que soient la dose d'anhydride et la durée du chauffage, on n'obtient pas de terme de substitution plus élevé que le triacétique.

Quant aux dérivés inférieurs, ils n'ont pas été étudiés, vu la difficulté de les distinguer d'un mélange d'amidon et du dérivé triacétique.

III. — Glycogène et anhydride acétique.

Le glycogène hépatique, chauffé à 155 degrés avec un excès d'acide acétique anhydre, se gonfle sans se dissoudre.

La masse lavée à l'eau donne un produit amorphe, blanc, insoluble dans l'eau froide ou chaude, insoluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; saponifiable par les alcalis avec régénération de glycogène ou d'un corps analogue.

Ce dérivé, qui représente le maximum de saturation, est triatomique comme les précédents, et répond à la formule

$$C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5.$$

1° Matière, 1,09; soude normale à 1 équiv par litre, 11^{cc},5.

		1.
2° Acétyle,	44,79	45,3.

Le produit obtenu par la saponification du glycogène acétique a donné une déviation de 2°,5 pour une longueur de 10 centimètres, avec une solution contenant 4,46 pour 100 de matière, ce qui donne un pouvoir rotatoire égal à $(\alpha) = +56°$ environ.

IV. — Gomme arabique et anhydride acétique.

L'arabine finement pulvérisée, chauffée à 150 degrés pendant quelques heures avec 2 parties d'anhydride, se groupe sans se dissoudre; la masse lavée à l'eau bouillante, puis à l'alcool, laisse une poudre blanche amorphe, saponifiable par les alcalis, avec régénération d'arabine soluble. Ce corps représente l'arabine diacétique,

$$C^6H^8(C^2H^3O)^2O^5.$$

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière,	0,383;	acide carbonique, 0,6825; eau, 0,203.		
2° »	0,912;	soude normale à 1 équiv. par litre,		7^{cc},4;
3° »	0,767	»	»	6^{cc},2;
4° »	0,553	»	»	4^{cc},5,

qui, traduits en centièmes, donnent :

			1	2	3	4
C^{10}....	120	48,77	48,59	»	»	»
H^{14}....	14	5,69	5,89	»	»	»
O^{7}....	112	45,54	»	»	»	»
	246	100,00				
Acétyle^{2}.	86	34,96	»	34,89	34,75	34,99

En employant un grand excès d'anhydride acétique (6 à 8 parties), et en chauffant pendant cinq à six heures à 180 degrés, on obtient un dérivé acétique semblable au précédent par ses caractères. Ce corps, que j'avais d'abord considéré comme triacétique, d'après une analyse qui m'avait fourni 44,8 pour 100 d'acétyle, doit, d'après un examen plus approfondi, et après purification, être représenté par une formule plus complexe.

Il représente deux molécules d'arabine, $C^{6}H^{10}O^{5}$, avec substitution de 5 atomes d'acétyle à 5 atomes d'hydrogène, et dont la formule serait

$$C^{12}H^{15}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{10},$$

et, comme c'est le terme le plus saturé auquel on arrive, il en résulterait que la véritable formule de l'arabine est

$$C^{12}H^{20}O^{10}$$

et non

$$C^{6}H^{10}O^{5}.$$

Le dérivé précédent serait alors

$$C^{12}H^{16}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{10}.$$

Cette interprétation est corroborée par des résultats analogues observés avec l'inuline.

Analyses du produit saturé séché à 120 degrés.

1° Matière,	0,350; acide carbonique, 0,651; eau, 0,179.		
2° »	1,044; soude normale à 1 équiv. par litre,		9^{cc},8;
3° »	0,832	» »	7^{cc},8;
4° »	0,786	» »	7^{cc},5;
5° »	0,9785	» »	9^{cc},1,

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

			1	2	3	4	5
C^{22}.....	264	49,43	50,72	»	»	»	»
H^{30}.....	30	5,61	5,71	»	»	»	»
O^{15}.....	240	44,96	»	»	»	»	»
	534	100,00					
Acétyle^{5}.	215	40,3	»	40,3	40,3	41,03	39,88

V. — Inuline et acide acétique anhydre.

Il résulte des expériences de MM. Ferrouillat et Savigny, exécutées sous ma direction, que les inulines provenant de plantes différentes, et notamment les inulines de dahlia (*georgina purpurea*) et d'aunée (*inula helenium*), ne se comportent pas de la même manière, quand on les soumet dans les mêmes conditions à l'action de l'anhydride acétique.

Les produits employés ont été préparés en faisant bouillir avec de l'eau pendant une heure la pulpe de dahlia ou la racine d'aunée.

Le liquide filtré a été précipité par l'acétate neutre de plomb, qui sépare une matière gommeuse; filtré de nouveau et débarrassé d'un excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, il a été concentré à consistance convenable et abandonné à lui-même. Le dépôt d'inuline placé sur un filtre, lavé à l'eau puis à l'alcool, a été séché à une douce température. Il se présentait alors sous forme

d'une masse blanche, légère, offrant tous les caractères de pureté désirables.

L'inuline de dahlia a aussi un pouvoir rotatoire de $\alpha = -26^\circ$, comme l'avait indiqué M. Bouchardat; l'inuline d'aunée, au contraire, nous a donné un pouvoir rotatoire $\alpha = -32^\circ$, moyenne de trois déterminations concordantes.

1re *Expérience.* — On a chauffé à l'ébullition pendant un quart d'heure un mélange de 1 partie d'inuline de dahlia et d'aunée, de 1 partie d'anhydride acétique, et de 2 parties d'acide acétique cristallisable. Dans les deux cas, le produit se dissout en passant par l'état gommeux. Le liquide obtenu ne précipite pas par l'eau; mais, avec l'éther, il donne un dépôt pâteux, jaune clair et amorphe. Bien lavé à l'éther jusqu'à élimination complète de l'acide acétique libre, ce dérivé, séché à 100 degrés, se présente sous forme d'une masse amorphe, solide, jaune clair, d'une saveur amère, très-soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. La saponification de ces deux composés, qui sont les premiers termes que nous ayons pu obtenir, nous a fourni :

	Aunée.			Dahlia.	
	1.	2.	3.	1.	2.
Matière........	3,773	1,198	0,664	0,706	1,944
Soude à 1 équiv. par litre.....	26cc,5	8cc,1	4cc,7	5,cc0	13cc,4
Acétyle p. 100..	30,20	29,08	30,43	30,45	29,63

Ces nombres correspondent à 1,5 atome d'acétyle pour la formule $C^6H^{10}O^5$, et conduisent à doubler la formule de l'inuline, qui devient

$$C^{12}H^{20}O^{10},$$

celle du dérivé acétique étant alors

$$C^{12}H^{17}(C^2H^3O)^3O^{10}.$$

Théorie; acétyle pour 100 : 28,7.

La seule différence observée entre les premiers dérivés des deux inulines réside dans leur pouvoir rotatoire :

Pour l'inuline de dahlia, $\alpha = -20^\circ$;

Pour le dérivé isomère de l'inuline d'aunée, $\alpha = -32^\circ$.

2e *Expérience.* — Nous avons chauffé dans un ballon à long col, ouvert, 1 partie d'inuline (dahlia et aunée) et 2 parties d'anhydride acétique, pendant un quart d'heure, à l'ébullition.

La dissolution obtenue ne précipite ni par l'eau ni par l'éther; additionnée d'un peu d'eau, évaporée au bain-marie jusqu'à élimination complète de l'acide acétique, elle laisse un résidu foncé en couleur, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'alcool et l'eau chargée d'acide acétique. La solution alcoolique, décolorée par le noir animal et évaporée à sec, donne le dérivé acétique pur, sous forme d'une masse amorphe et jaunâtre. Séchés à 110 degrés, les dérivés des deux inulines ont donné à la saponification :

	Aunée.			Dahlia.			
	1.	2.	3	1.	2.	3.	4.
Matière.........	3,100	1,289	0,578	0,791	1,165	0,884	1,142
Soude normale à 1 équiv. par litre	29^{cc}	$11^{cc},7$	$5^{cc},4$	$6^{cc},5$	$9^{cc},5$	$7^{cc},1$	$9^{cc},1$
Acétyle p. 100...	40,22	39,03	40,13	35,33	35,06	34,80	34,26

Ces résultats accentuent la différence entre les deux inulines, et conduisent :

1° Pour l'inuline d'aunée, au dérivé pentacétique

$$C^{12}H^{15}(C^2H^3O)^5O^{10}.$$

La théorie exige :

Acétyle..........	40,26
Carbone	47,56
Hydrogène.......	5,61

On a trouvé à l'analyse :

Acétyle..........	39, 8
Carbone...	47,55
Hydrogène.......	5,91

2° Pour l'inuline de dahlia, au dérivé tétracétique

$$C^{12}H^{16}(C^2H^3O)^4O^{10}.$$

La théorie exige : acétyle pour 100 : 34,9. La moyenne des quatre déterminations précédentes est 34,86.

Les pouvoirs rotatoires sont :

Pour le dérivé pentacétique de l'inuline d'aunée, $\alpha = -25°$, moyenne de deux déterminations ayant donné $-24°$ et $-26°$.

Pour le dérivé tétracétique de l'inuline de dahlia, $\alpha = -14°$, ce qui correspond à l'introduction dans la molécule de 35 pour 100 d'acétyle.

3e *Expérience*. — 1 partie d'inuline (dahlia et aunée) a été chauffée avec 3 parties d'anhydride acétique, à l'ébullition, pendant une demi-heure. La dissolution, traitée comme dans la deuxième expérience, a donné des produits insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, déviant faiblement à droite pour l'inuline d'aunée, et doués d'un pouvoir rotatoire dextrogyre beaucoup plus marqué pour l'inuline de dahlia.

Le dérivé de l'aunée a fourni à la saponification 48 pour 100 d'acétyle, ce qui correspond à un composé heptacétique

$$C^{12}H^{13}(C^2H^3O)^7O^{10}.$$

Théorie : 48,7.

Le dérivé correspondant de l'inuline de dahlia n'a fourni que 44,8 pour 100 d'acétyle, ce qui conduit à un dérivé triacétique pour la formule simple $C^6H^{10}O^5$ et hexacétique pour la formule double.

Nous avons également obtenu avec l'inuline d'aunée, en opérant à peu près dans les mêmes conditions, un produit immédiatement précipitable par l'eau et partant insoluble dans l'acide acétique étendu, et qui, à la saponification, a donné une quantité d'acétyle très-rapprochée de celle

du dérivé octacétique. Ces résultats conduiraient à faire attribuer à l'inuline d'aunée la même formule qu'au sucre de canne, $C^{12}H^{22}O^{11}$, tandis que l'inuline de dahlia, qui ne peut fournir qu'un dérivé saturé hexacétique, serait $C^{12}H^{20}O^{10}$.

4e *Expérience.* — L'inuline de dahlia chauffée en vase clos à 160 degrés, avec 2 à 3 parties d'anhydride acétique, subit à cette température une déshydratation partielle. En effet, elle a fourni, dans ces circonstances, deux dérivés acétiques : l'un soluble dans l'eau, doué d'un pouvoir rotatoire dextrogyre, $\alpha = +55°$; l'autre insoluble dans l'eau et doué d'un pouvoir rotatoire $\alpha = +35°,5$. Ces deux corps n'accusent à la saponification que 35 pour 100 d'acétyle; ils sont par conséquent tétracétiques. Le produit insoluble, saponifié avec la soude, donne une masse résineuse, soluble dans l'alcool, dextrogyre, qui a fourni à l'analyse :

1° Matière, 0,2960; ac. carbonique, 0,535; eau, 0,149

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^{12}H^{16}O^{8}.$$

		I.
C^{12}	50,00	49,29
H^{16}	5,55	5,59
O^{8}	44,45	»
	100,00	»

Cette matière cireuse est donc de l'inuline moins 2 molécules d'eau, et son dérivé acétique saturé serait

$$C^{12}H^{12}(C^{4}H^{3}O)^{4}O^{8}.$$

L'inuline d'aunée ne fournit, dans les mêmes circonstances, qu'une masse ulmique noire et un sirop dextrogyre peu abondant.

La détermination de l'acétyle dans les différents dérivés

acétiques doit se faire en chauffant, avec 1 volume connu d'acide sulfurique normal, en vase clos, entre 100 et 120 degrés. On arrive ainsi à une saponification complète, et l'acide acétique libre est dosé par l'augmentation du titre de la solution d'acide sulfurique normal. La saponification à la soude donne toujours des chiffres trop élevés.

Les différences observées entre les deux inulines sont, comme on le voit, caractéristiques, puisqu'elles reposent sur les propriétés et la composition même des dérivés acétiques que l'on peut obtenir avec l'un et l'autre corps.

VI. — Glucose et anhydride acétique.

La glucose pure et cristallisée, séchée à 100 degrés, est facilement attaquée par l'anhydride acétique à une température voisine de 120 degrés. La nature des produits obtenus varie avec la proportion et la concentration de l'anhydride, qui peut être mélangé avec plus ou moins d'acide hydraté. En employant 1 partie de glucose sèche et 2,5 parties d'anhydride, et en chauffant en vase ouvert, on a une réaction vive, terminée en quelques instants; le produit sirupeux est étendu d'eau et évaporé au bain-marie jusqu'à élimination complète de l'acide acétique. Il reste une masse amorphe, brune, soluble dans l'eau, de saveur très-amère. Ce résidu, traité par la benzine bouillante, se dissout partiellement. La partie soluble dans la benzine reste, après évaporation du dissolvant, sous forme d'une masse amorphe, peu colorée, soluble dans l'eau et l'alcool, de saveur amère. Elle a donné à l'analyse des nombres correspondant à ceux de la glucose triacétique

$$C^6H^9(C^2H^3O)^3O^6:$$

1° Matière, 1,463; soude normale à 1 équiv. par litre, $14^{cc},5$.
2° » 0,413; acide carbonique, 0,718; eau, 0,219.
3° » 0,636; soude normale . . . . $6^{cc},2$.

			1.	2.	3.
C^{12}......	144	47,01	»	47,44	»
H^{18}......	18	5,88	»	5,88	»
O^{9}......	144	47,07	»	»	»
	306	100,00	»	»	»
Acétyle³..	129	42,15	42,61	»	41,91

La glucose triacétique, chauffée vers 140 degrés, seule ou en présence de l'anhydride acétique, perd de l'eau et se convertit en glucosane triacétique, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau chargée d'acide acétique.

Le résidu de l'opération précédente, que la benzine refuse de dissoudre, peut être purifié en le dissolvant dans l'eau et en décolorant le liquide par le noir animal. La solution limpide et incolore est évaporée dans le vide. Elle fournit une masse amorphe, jaune clair, très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, de saveur amère.

Séché à 110 degrés, ce produit a donné :

1°	Matière,	0,979;	soude normale à 1 équiv. par litre,		$7^{cc},3$;
2°	»	1,274;	»	»	$10^{cc},0$;
3°	»	1,204;	»	»	$9^{cc},8$,

nombres qui conduisent à la formule

$$C^6H^{10}(C^2H^3O)^2O^6.$$

	Théorie.	1.	2.	3.
Acétyle p. 100.....	32,58	31,62	33,75	35,00

Dans le but d'obtenir le terme saturé de la glucose et de fixer par là son degré d'atomicité, j'ai chauffé la glucose triacétique avec un grand excès d'anhydride à 160 degrés pendant six heures.

Le liquide versé dans l'eau donne immédiatement un précipité poisseux, épais et coloré, insoluble dans l'eau, et que l'on peut débarrasser par lavage de l'excès d'acide acétique. La masse, dissoute dans l'alcool, est décolorée

par le noir animal. Par évaporation à sec et dessiccation à 100 degrés, on obtient un produit solide, jaune clair, amorphe et cassant, sans saveur prononcée.

Ce corps a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière, 0,332; acide carbonique, 0,603; eau, 0,169.
2° » 1,156; soude normale à 1 équiv. par litre, $13^{cc},6$.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11};$$

			1.	2.
C^{28}.........	336	49,55	49.49	»
H^{38}........	38	5,60	5,65	»
O^{19}.........	304	44,85	»	»
	678	100,00	»	»
Acétyle^8.....	344	50,4	»	50,5

La glucose subit donc une déshydratation partielle. La molécule se double en même temps, et l'on rentre ainsi dans la série du sucre de canne. M. Fittig (*Zeitschrifft für Chemie*; nouvelle série, t. V, p. 266; 1869) considère toutes les substances hydrocarbonées comme des dérivés saturés de l'hydrure d'hexyle, C^6H^{14}, ou plutôt d'un alcool heptatomique $C^6H^7(HO)^7$. Cet alcool, renfermant 2 atomes d'hydroxyle combinés à 1 atome de carbone, ne serait pas stable; il se dédouble en eau et en un premier anhydride

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^5\end{matrix}\right. \text{(glucose)}.$$

La glucose peut perdre de l'eau de deux manières : 1° 2 molécules se soudent en perdant ensemble H^2O,

$$\begin{matrix}C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^5\end{matrix}\right.\\C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^5\end{matrix}\right.\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^4\end{matrix}\right.\\O\\C^6H^7\left\{\begin{matrix}(HO)^4\\O\end{matrix}\right.\end{matrix} \quad \text{(sucre de canne, lactose, etc.)};$$

2° ou bien 1 molécule de glucose perd 1 molécule d'eau,

$$C^6H^7 \begin{cases} O \\ (HO)^5 \end{cases} = H^2O + C^6H^7 \begin{cases} O \\ O \\ (HO)^3 \end{cases} \text{(cellulose et isomères).}$$

Les résultats obtenus dans mes recherches, dirigées sans aucune idée préconçue, cadrent parfaitement, comme le fait remarquer M. Fittig, avec cette interprétation. Dans mon expérience, la glucose, en se déshydratant, se convertit en saccharose octacétique. Nous verrons plus loin que les termes saturés du sucre de canne et de la lactine sont également octacétiques et isomères, ou identiques avec le précédent.

N. B. — Avec les produits acétiques dérivés des sucres, la détermination directe de l'acétyle ne peut se faire immédiatement avec la solution normale de soude, à cause de la production d'acide glucique. On peut facilement tourner la difficulté en chauffant à 150 degrés avec de l'eau seule, ou mieux avec un volume mesuré de solution normale d'acide sulfurique (1 équivalent par litre). La décomposition est complète au bout de deux heures environ.

Les dérivés acétiques de la glucose dévient tous à droite le plan de polarisation.

VII. — Sucre de canne et anhydre acétique.

La saccharose, chauffée avec $\frac{1}{2}$ partie d'anhydride et 3 à 4 parties d'acide cristallisable, se dissout complétement. La solution, additionnée d'éther, fournit un précipité poisseux, jaune clair. Celui-ci, lavé à l'éther, séché dans le vide au-dessus de la chaux, puis à 100 degrés, se présente sous forme d'une masse solide, peu colorée, amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et la benzine, d'une saveur faiblement sucrée et un peu amère.

Le corps a donné à l'analyse :

1° Matière, 2,073; soude normale à 1 équiv. par litre, $6^{cc},1$.
Acétyle pour 100. . . . . . . 12,60.

La formule

$$C^{12}H^{21}(C^2H^3O)O^{11}$$

de la saccharose monoacétique exige 1,2 pour 100 d'acétyle.

La solution acétique et éthérée d'où s'est précipitée la saccharose monoacétique, étant évaporée au bain-marie à sec jusqu'à élimination complète de l'acide acétique, laisse un résidu amorphe, que l'on peut décolorer en traitant la solution aqueuse par le noir animal. Ce nouveau dérivé est amorphe, incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière, 2,601; soude normale, 22^{cc},

correspondant à

Acétyle pour 100 : 36,37.

La formule

$$C^{12}H^{18}(C^2H^3O)^4O^{11}$$

de la saccharose tétracétique exige 33,7 pour 100 d'acétyle. La saccharose pentacétique en exige 39,09 pour 100.

Le composé analysé paraît donc être un mélange des deux produits.

Le sucre de canne, chauffé avec un excès d'anhydride acétique pur est énergiquement attaqué; la réaction une fois commencée continue d'elle-même, avec un vif dégagement de chaleur. On obtient ainsi une solution d'où l'eau précipite un produit insoluble, gommeux et amorphe, en tout semblable par ses caractères au corps saturé fourni par la glucose et répondant à la formule

$$C^{12}H^{15}(C^2H^3O)^7O^{11}.$$

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière, 0,5265; acide carbonique, 0,9545; eau, 0,269.
2° » 2,308; soude normale à 1 équiv. par litre, 26^{cc}.

			1.	2.
C^{26}.......	312	49,05	49,44	»
H^{36}.......	36	5,66	5,69	»
O^{18}.......	288	»	»	»
	636			
Acétyle^{7}...	301	47,32	»	48,4

En insistant encore davantage sur l'action de l'anhydride, on finit par obtenir un dérivé saturé semblable au précédent, donnant des nombres qui se rapportent à la formule

$$C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$$

de la saccharose octacétique.

1° Matière, 0,373; acide carbonique, 0,683; eau, 0,198.
2° » 0,939; soude normale à 1 équiv. par litre, 11^{cc}.

			1.	2.
C^{28}.....	336	49,55	49,94	»
H^{38}....	38	5,60	5,89	»
O^{19}.....	304	44,85	»	»
	678	100,00		
Acétyle^{8}.	544	50,4	»	50,37

Ce composé offre absolument le caractère de la glucose saturée.

VIII. — Lactique et anhydride acétique.

Le sucre de lait est moins énergiquement attaqué que le sucre de canne; il finit cependant par se dissoudre complétement après une ébullition prolongée en vase ouvert. La masse a aussi moins de tendance à noircir.

La solution versée dans l'eau donne un précipité visqueux presque incolore, devenant très-rapidement cassant et parfaitement solide.

L'eau mère acétique évaporée à sec laisse un résidu très-soluble et déliquescent, de saveur amère, cristallisant en grumeaux qui n'ont pas de forme appréciable.

Le produit, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique, se ramollit vers 52 degrés. Son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à $+31^\circ$:

1° Déviation à droite sur une longueur de 10 centimètres, pour une solution alcoolique contenant $9^{gr},68$ de matière pour 100 centimètres cubes $=3^\circ$, d'où $\alpha=+30^\circ,99$;

2° Déviation à droite sur une longueur de 20 centimètres, pour une solution alcoolique contenant $2^{gr},180$ pour 100 centimètres cubes $=1^\circ,4$, d'où $\alpha=32^\circ$.

Séché à 150 degrés, ce corps a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière, 0,364; acide carbonique, 0,661; eau, 0,193.
2° » 1,1565; soude normale à 1 équiv. par litre, $13^{cc},5$;

d'où la formule

$$C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}.$$

			1.	2.
C^{28}	336	49,55	49,52	»
H^{38}	38	5,60	5,89	»
O^{19}	304	44,85	»	»
	678	100,00		
Acétyle⁸...	344	50,4	»	50,19

Le produit soluble dans l'eau dévie également à droite le plan de polarisation. Pouvoir rotatoire trouvé, $(\alpha)=50^\circ,1$. Déviation pour une longueur de 20 centimètres et une

solution contenant $7^{gr},460$ pour 100 centimètres cubes $= 7^{o},5$, d'où $\alpha = 50^{o},1$. Ce produit a donné à la saponification des nombres correspondant à la formule

$$C^{12}H^{18}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{11} \text{ (lactine tétracétique).}$$

On voit que le pouvoir rotatoire diminue proportionnellement à la dose d'acétyle introduite, tant que la substance n'a pas subi de modifications moléculaires. Il est probable qu'en variant les conditions de l'expérience, on arriverait à obtenir tous les termes de la série.

IX. — Mannite et anhydride acétique.

La mannite cristallisée, chauffée en vase ouvert, avec de l'anhydride acétique à 10 ou 15 pour 100 d'acide crissallisable, à la température de l'ébullition, se dissout peu à peu complétement.

Le liquide abandonné au refroidissement se prend en une masse solide d'apparence cristalline, formée de grumeaux n'offrant au microscope aucune forme appréciable, et qui sont empâtés dans un liquide sirupeux. Le tout a été filtré sur de l'amiante, avec le concours d'un vide partiel. Le résidu a été lavé à l'alcool absolu bouillant, qui a enlevé l'acide acétique et une certaine quantité d'un produit sirupeux dont il sera question plus loin, sans toucher au produit solide.

Ainsi purifié, celui-ci offre l'apparence d'une masse solide, très-blanche et très-légère, à peine soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer sous forme de flocons.

Il est insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'eau et l'acide acétique, d'une saveur légèrement sucrée et amère. Il accuse un pouvoir rotatoire dextrogyre très-faible.

Ce produit offre l'aspect d'une matière homogène et définie. Séché dans le vide ou à 120 degrés, il a donné à

l'analyse les résultats suivants :

1°	Matière,	0,490;	acide carbonique, 0,805;	eau, 0,3215.
2°	»	0,331;	» 0,551;	» 0,207.
3°	»	1,447;	soude normale à 1 équiv. par litre, 4cc.	
4°	»	0,8205;	» »	2cc,3.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^{12}H^{23}(C^2H^3O)O^{10}.$$

			1.	2.	3.	4.
C^{14}.....	168	45,42	44,80	45,0	»	»
H^{26}.....	26	7,027	7,29	6,95	»	»
O^{11}.....	176	47,553	»	»	»	»
	370	100,000				
Acétyle..	43	11,62	»	»	11,89	12,00

Chauffé en vase ouvert, il fond en émettant des vapeurs blanches, et se transforme en une masse amorphe, qui, abandonnée à elle-même, se convertit de nouveau en sa matière primitive.

D'après ces résultats, le premier terme obtenu par l'action de l'anhydride acétique se transformera par la condensation de 2 molécules de mannite, avec perte de 2 molécules d'eau et fixation de 1 atome d'acétyle.

Le produit de la saponification de cette substance est sirupeux, légèrement sucré, et paraît être identique avec la mannitane de M. Berthelot, dont la formule devra peut-être, d'après cela, être écrite $C^{12}H^{24}O^{10}$.

En insistant sur l'action de l'anhydride acétique, on obtient un sirop épais, qui, traité par l'eau, donne lieu à la précipitation d'une certaine quantité de grains cristallins, blancs et à une eau mère acétique. Ces cristaux, séparés par le filtre, peuvent être facilement purifiés par cristalli-

sation dans l'eau bouillante, d'où ils se séparent par refroidissement.

L'eau mère, évaporée au bain-marie pour chasser l'acide acétique libre, laisse un sirop incolore, transparent, presque solide, d'une saveur fortement amère, très-soluble dans l'eau, l'acide acétique et l'alcool. Cette matière se distingue par un pouvoir rotatoire dextrogyre très-prononcé, qui a été trouvé $\alpha = 22^{\circ},60$.

100 volumes de la dissolution contenant 48,73 de matière, déviation observée sur un tube de 20 centimètres : $22^{\circ},1$.

La matière cristallisée dont il a été question tout à l'heure, et qui n'a pas de pouvoir rotatoire, purifiée par cristallisation dans l'alcool, a donné des nombres qui correspondent à ceux de la mannite hexacétique. Elle est fusible vers 100 degrés, et se prend par refroidissement en une masse cristalline.

1° Matière, 0,4115; acide carbonique, 0,743; eau, 0,215.
2° » 0,9615; soude normale à 1 équiv. par litre, $13^{cc},2$.

			1.	2.
C^{18}.......	216	49,70	49,24	»
H^{26}......	26	5,90	5,82	»
O^{12}......	192	»	»	»
	434			
Acétylé...		59,0	»	59,3

La matière sirupeuse, qui paraît être identique avec la mannite acétique obtenue par M. Berthelot au moyen de l'acide acétique cristallisable, a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière, 0,3555; acide carbonique, 0,640; eau, 0,205.
2° » 0,4515; » 0,801; » 0,257.
3° » 1,980; soude normale à 1 équiv. par litre, $15^{cc},5$.

			1.	2.	3.
C^{10}.......	120	48,38	49,10	48,38	»
H^{18}......	18	6,40	6,40	6,33	»
O^{8}.......	128	»	»	»	»
	266				
Acétyle...		32,3	»	»	33,6

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^6H^{12}(C^2H^3O)^2O^6 - 2H^2O = C^6H^8(C^2H^3O)^2O^4.$$

Le fait le plus intéressant de l'histoire de ce corps est son action sur la lumière polarisée, puisqu'il dérive d'un corps inactif.

X. — Synthèse de glucosides au moyen des dérivés acétiques des sucres.

La production des dérivés acétiques du sucre, de la glucose, de la lactine et de la mannite, au moyen de l'anhydride acétique, est un premier pas de fait vers la synthèse des glucosides. A vrai dire, ces dérivés sont eux-mêmes de véritables glucosides, et l'on peut espérer que, par des doubles décompositions convenablement dirigées, on arrivera à la synthèse des produits naturels connus sous le nom de *glucosides*, ou tout au moins de corps analogues et voisins.

Les expériences décrites ci-dessous ont été dirigées dans cette voie, et sont de nature à établir l'exactitude des prévisions théoriques.

1° J'ai cherché à obtenir un composé analogue à la salicine par l'action de la glucose acétique sur la saligénine sodée. J'ai employé successivement la glucose triacétique, la glucose diacétique, la saccharose diacétique.

La saligénine sodée ($C^{14}H^{9}NaO^{3}$) était préparée par l'action prolongée du sodium sur une solution de saligénine sèche dans le benzol. Le précipité obtenu, filtré et

lavé à la benzine, était chauffé entre 100 et 120 degrés avec le dérivé acétique, en présence soit de la benzine, soit de l'alcool absolu. On pouvait supposer que l'acétyle, le sodium et une quantité convenable d'oxygène s'uniraient pour former de l'acétate de sodium, et que les deux résidus de la glucose et de la saligénine se combineraient pour constituer un glucoside.

L'expérience n'a vérifié qu'en partie cette manière de voir. On trouve, en effet, la réaction terminée, une certaine quantité d'acétate de sodium, ainsi qu'un composé soluble dans l'eau, précipitable par l'acétate basique de plomb, et susceptible de se dédoubler facilement par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu en glucose, qui réduit les solutions cupropotassiques, et en salirétine, tandis que le produit primitif ne réduisait pas; mais la plus grande partie de la masse mise en réaction subit une transformation d'un autre ordre. L'acétyle du dérivé acétique de la glucose prend la place du sodium, et réciproquement. On obtient donc, à côté du glucoside, une grande quantité de salirétine acétique, insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine et l'alcool, et le sel de soude d'un acide analogue à l'acide glucosique. Ce sel de soude est très-soluble dans l'eau, insoluble dans la benzine et l'alcool absolu. La réaction étant effectuée dans la benzine ou l'alcool absolu, on trouve : 1° un liquide qui renferme de la salirétine acétique et le glucoside formé, plus de l'acétate de soude si l'on a employé l'alcool comme véhicule; 2° un dépôt amorphe, très-soluble dans l'eau, formé d'un sel glucique seul si l'on s'est servi d'alcool, ou d'un mélange du sel glucique et d'acétate de sodium si c'est la benzine qui a servi de véhicule.

Quant au glucoside, on le retire en évaporant à sec la solution benzinique ou alcoolique.

Le résidu est traité par l'eau qui laisse la salirétine acétique; le liquide aqueux est ensuite précipité par le sous-acétate de plomb. Le précipité, bien lavé, est décomposé

par l'hydrogène sulfuré; on filtre et on évapore dans le vide. Il reste une masse amorphe, jaunâtre, cassante, soluble dans l'eau et l'alcool, et facilement décomposable, par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, en glucose et en salirétine.

Avec un mélange de saccharose diacétique, de saligénine sodée et d'alcool absolu, chauffé en vase ouvert pendant une heure, et en opérant comme il a été dit plus haut, on a recueilli une petite quantité de glucoside et d'acétate de soude, beaucoup de salirétine acétique et de sel glucique.

Le glucoside a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière, 0,361 ; acide carbonique, 0,843 ; eau, 0,175.
2° » 0,266 ; employé 12^{cc} d'une liqueur de Fehling, valant $0^{gr},06$ de sucre pour 10^{cc}.
3° » 0,275 ; employé $12^{cc},5$ d'une solution de cuivre valant 0,075 de sucre.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	1.	2.	3.
Carbone	63,68	»	»
Hydrogène...	5,4	»	»
Sucre	»	26	27,2

Je ne cherche pas à déduire une formule de ces nombres, pas plus que d'autres analyses faites sur des produits analogues. En effet, il n'est nullement prouvé que le composé, ainsi isolé, représente un produit unique et défini. La seule conclusion certaine à en tirer, c'est que, dans les conditions de l'expérience, il se forme des corps dédoublables en glucose et salirétine. La salirétine acétique, bouillie avec de la soude, se dédouble en salirétine et acétate de sodium.

Pour $0^{gr},877$ de matière, elle exige $3^{cc},3$ d'une solution normale à 1 équivalent par litre, ce qui correspond à 16 pour 100 d'acétyle; la formule $C^{14}H^{11}(C^2H^3O)O^2$ en exige 16,9. Elle se présente sous forme d'une masse

amorphe, jaunâtre, cassante, fusible dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. On l'obtient également par l'action de l'anhydride acétique sur la salirétine.

Le sel de soude glucique obtenu avec la saccharose diacétique se présente sous forme d'une masse jaune, amorphe, cassante, lorsque la réaction s'est effectuée au sein de l'alcool absolu. Ce sel est un peu soluble dans l'alcool absolu bouillant, et se dépose par refroidissement en petits cristaux blancs; l'alcool à 86 pour 100 en dissout davantage à chaud, mais alors il se sépare sous forme sirupeuse; il est très-soluble dans l'eau, et même déliquescent, d'une saveur salée, sans réaction alcaline.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière 0,5455; ac. carbonique 0,803; eau, 0,2645.
2° » 0,379; sulfate de soude 0,091.

	1.	2.
Carbone..........	40,0	»
Hydrogène........	5,49	»
Sodium...........	»	7,7

Ces nombres cadrent assez bien avec la formule

$$C^{12}H^{19}Na\,O^{10},$$

qui exige :

Carbone..........	41,6
Hydrogène........	5,49
Sodium..........	6,6

On isole l'acide en précipitant la solution du sel de soude par l'acétate basique de plomb, qui ne doit pas être employé en excès, car il redissoudrait le précipité. Celui-ci, lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et le liquide, filtré, est évaporé dans le vide. On obtient un sirop d'une saveur fortement acide. Cet acide, qu'on pourrait appeler *acide saccharique,* se rapproche de l'acide glucique.

En résumé, la méthode de synthèse d'un glucoside saligénique employée ci-dessus est peu avantageuse. J'ai cherché à y substituer un procédé un peu différent, en remplaçant la saligénine sodée par le précipité plombique obtenu avec l'acétate basique de plomb. Ce précipité chauffé à 100 degrés avec la glucose ou la saccharose acétique, en présence de l'eau, se dissout peu à peu. Le liquide, traité par l'hydrogène sulfuré, pour précipiter le plomb, concentré et agité avec de l'éther, qui enlève la saligénine libre, contient une proportion assez notable d'une matière incristallisable, susceptible de se dédoubler par les acides en glucose et en salirétine.

J'ai cherché à contrôler le procédé de synthèse, en l'appliquant à un autre cas, par exemple à une matière colorante. La rhamnétine, complètement insoluble dans l'eau froide, obtenue par une ébullition prolongée de la rhamnégine (matière colorante glucosique de la graine de Perse) avec l'acide sulfurique étendu, a été dissoute dans une lessive étendue de potasse, employée en proportion telle, qu'une partie de la matière colorante restait en suspension. Le liquide, filtré, a été précipité par l'acétate neutre de plomb. Le précipité, bien lavé, a été chauffé en vase clos, à 140 degrés, avec une solution de saccharose diacétique. Après un certain temps, on trouve un liquide incolore, contenant de l'acétate de plomb, de la glucose régénérée, de la glucose acétique non décomposée et un dépôt jaune formé de rhamnétine libre et d'une combinaison plombique de glucoside colorant. On comprend que si, par double échange, il a pu se former un semblable glucoside, celui-ci, rencontrant de l'acétate de plomb, a été précipité en totalité.

Le dépôt, bien lavé à l'eau chaude, a été mis en suspension dans l'eau, et traité par l'hydrogène sulfuré; on fait bouillir et l'on filtre. On obtient ainsi un liquide jaune foncé, qui dépose par refroidissement quelques flocons de

rahmnétine. Après une seconde filtration, il est clair, fortement coloré, et laisse, après évaporation au bain-marie ou dans le vide, un résidu amorphe, jaune foncé, très-soluble dans l'eau, susceptible de teindre les tissus mordancés en nuances qui rappellent celles de la graine de Perse. Cette matière, très-rapprochée par ses caractères de la rhamnégine, se dédouble comme elle, par l'ébullition avec les acides, en glucose et en rhamnétine insoluble.

Il résulte de mes expériences que : La synthèse de véritables glucosides voisins par leurs propriétés des glucosides naturels, par voie de décomposition opérée entre les glucoses acétiques et les sels de soude ou de plomb de divers principes organiques, est possible. Il est probable qu'en variant convenablement les conditions, on arrivera à des produits mieux définis et cristallisables, identiques avec ceux que l'on rencontre dans les végétaux.

Par des doubles décompositions analogues, on peut obtenir des dérivés phénilés des sucres et de la mannite. Dans un prochain Mémoire, je décrirai les combinaisons obtenues par l'action de l'anhydride acétique sur le tannin, la salicine, l'amygdaline et les matières colorantes fonctionnant comme alcools polyatomiques.

MÉMOIRE SUR L'INÉGALITÉ DES PERTES D'ACIDE ET DE SEL DANS LE VOISINAGE DES POLES;

PAR M. EDME BOURGOIN.

Lorsque l'on fait passer le courant à travers une dissolution saline, il semble, d'après la théorie de Grotthuss, que la quantité de sel décomposé doit être la même pour chaque pôle. Daniell et Miller se sont aperçus les premiers que cette égalité n'existe pas. Leurs expériences ont été étendues par Pouillet aux sels haloïdes; ce savant, ayant ex-

périmenté d'abord sur le chlorure d'or, constata que le compartiment positif s'était surtout appauvri à la fin de l'expérience; il vit qu'il en était de même pour les chlorures de cuivre, de cobalt, de nickel,..., tandis que les chlorures alcalins se comportent différemment : « le pôle négatif, sans être exclusivement efficace, est encore prédominant pour le chlorure de sodium, de baryum.... Ici c'est le pôle positif qui devient prédominant, à tel point que le chlorure décomposé par le fil négatif est à peine le quart de celui qui est décomposé par le fil positif [1]. »

A la suite de ces expériences, Pouillet admit une loi d'inégalité dans la puissance chimique des pôles; mais l'activité chimique appartenant tantôt à un pôle, tantôt à l'autre, c'était, en réalité, présenter le fait sous une autre forme, sans en donner la véritable explication.

M. de La Rive émit l'opinion que l'eau est décomposée, et que l'hydrogène mis en liberté réduit le sel au pôle négatif. Cette explication était inadmissible, car elle ne pouvait suffire à rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés. Au surplus, l'eau n'est pas décomposée par le courant dans ces circonstances.

M. Hittorf, reprenant la théorie de Grotthuss, a donné l'explication suivante : quand le courant traverse une dissolution saline, les éléments métalliques et non métalliques s'avancent inégalement; l'élément non métallique fait-il le plus long trajet, le sel disparaît surtout au pôle négatif; cette propriété appartient-elle à l'élément métallique, il y a reproduction du sel au pôle négatif, et c'est le pôle positif qui éprouve la perte la plus grande. Cette explication n'a pas été généralement admise.

La véritable théorie du phénomène qui nous occupe a été donnée par M. d'Almeïda : l'inégalité des pertes résulte de l'hétérogénéité qui se produit dans la dissolution sa-

---

[1] *Traité de Physique*, 7e édition, t. I, p. 665.

line dès qu'elle est traversée par le courant. Opère-t-on sur un sel alcalin, la solution devient acide au pôle positif, alcaline à l'autre pôle; si l'acide conduit le mieux l'électricité, le courant cheminera de préférence à travers ce milieu, et le sel sera surtout préservé au pôle positif; l'alcali est-il le meilleur conducteur, la dissolution saline s'appauvrira surtout à ce pôle.

Les recherches de M. d'Almeïda ne s'appliquant qu'aux sels de la chimie minérale, il était intéressant de les étendre aux sels organiques. D'après l'ensemble de mes expériences, dans l'électrolyse des sels à acides organiques, c'est toujours le pôle positif qui éprouve la perte la plus grande, contrairement à ce que l'on observe en chimie minérale. Ce résultat, loin de nous inviter à construire une théorie nouvelle, vient à l'appui de l'interprétation donnée par M. d'Almeïda. En effet, il suffit de remarquer que les acides organiques opposent en général une grande résistance au passage du courant : s'agit-il, par exemple, de l'acétate de potasse, le courant cheminera de préférence à travers le sel dans le compartiment positif, à travers l'alcali régénéré dans le compartiment négatif, et cet effet sera d'autant plus marqué que l'on s'éloignera davantage du début de l'expérience. Mais, qu'on le remarque bien, la somme de travail effectué par chaque pôle est, dans tous les cas, rigoureusement la même.

Mes expériences ont porté sur les sels suivants : formiates, acétates, benzoates, oxalates, succinates, malates, tartrates, citrates, lactates et camphorates ; elles n'ont présenté aucune exception aux lois que je viens de formuler.

Il était intéressant d'examiner au même point de vue les acides soit minéraux, soit organiques, tous ces corps, ainsi que je l'ai démontré, s'électrolysant directement à la manière des sels. Voici les résultats généraux de ces nouvelles recherches.

Lorsque le courant traverse de l'eau acidulée, bien que le

travail total effectué soit le même pour chaque pôle, néanmoins les quantités d'acide que l'on retrouve dans chaque compartiment à la fin de l'expérience sont très-variables. On peut distinguer les trois cas suivants :

1er cas. — *L'acide se concentre régulièrement au pôle positif.*

Tel est le cas des acides sulfurique, azotique, phosphorique, benzoïque, succinique, camphorique, etc. Pour avoir une idée nette du phénomène, il est nécessaire d'entrer ici dans quelques détails.

Il arrive parfois que la totalité de l'acide employé se retrouve dans l'appareil à la fin de l'expérience, comme on l'observe pour l'acide sulfurique, tout l'acide électrolysé se régénérant dans le compartiment positif :

$$SO^3 3HO = (SO^3 + O^3) + \ldots\ldots\ldots \quad H^3;$$

au pôle positif,

$$(SO^3 + O^3) + 3HO = SO^3 3HO + \ldots \quad O^3 \text{ (}^1\text{)}.$$

Le plus souvent une certaine quantité d'acide est détruite. Cette destruction a lieu :

1° Par réduction au pôle négatif. Sous l'influence de l'hydrogène mis en liberté, comme dans le cas de l'acide azotique,

$$AzO^5 2H^2O^2 = (AzO^5 + 2O^2) + 2H^2;$$

au pôle positif,

$$(AzO^5 + 2O^2) + 2H^2O^2 = AzO^5 2H^2O^2 + 2O^2.$$

Cette dernière équation rend compte de l'accumulation de l'acide au pôle positif; à l'autre pôle, l'expérience démontre que l'hydrogène réagit sur l'acide et donne naissance, par réduction, à tous les corps compris entre l'acide lui-même et l'ammoniaque.

---

(1) $H = 1$; $O = 8$; $S = 16$.

2° Par oxydation au pôle positif. C'est le cas général pour les acides organiques, comme on le démontre directement en recueillant le gaz positif qui renferme non-seulement de l'oxygène, mais encore de l'acide carbonique et une quantité variable d'oxyde de carbone.

L'acide est-il solide et cristallisable, la solution se concentre peu à peu dans le compartiment positif, puis des cristaux ne tardent pas à se déposer sur l'électrode correspondant.

2e CAS. — *La perte est nulle au pôle positif.*

La perte porte exclusivement ici sur le compartiment négatif, la moitié de l'acide électrolysé se régénérant dans l'autre compartiment. Avec l'acide formique, on a les réactions suivantes :

$$2C^2H^2O^4 = 2(C^2HO^3 + O) + H^2;$$

au pôle positif,

$$2(C^2HO^3 + O) = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

Dans cette électrolyse, comme du reste dans toutes les autres, l'eau n'est pas décomposée par le courant, et l'on ne recueille, au pôle positif, que de l'acide carbonique pendant toute la durée de l'expérience.

3e CAS. — *Les deux compartiments s'appauvrissent simultanément.*

Ceci a lieu pour les acides lactique, tartrique, citrique, et, en général, pour tous les acides très-oxydables. Lorsque cette circonstance se présente, c'est ordinairement le compartiment négatif qui éprouve la perte la plus grande, par la raison, sans doute, qu'une partie de l'acide électrolysé se régénère dans l'autre compartiment.

Il y a cependant une exception à cette règle, c'est celle qui a trait à l'acide oxalique : les deux compartiments

s'appauvrissent en même temps, mais la perte la plus grande a lieu au voisinage du pôle positif. Sans connaître la cause de ce singulier phénomène, j'avais fait autrefois des expériences qui m'avaient démontré que les quantités d'acide qui se détruisent sont entre elles dans le rapport de 1 à 3. J'ai repris récemment cette question et j'ai été assez heureux pour l'élucider d'une manière complète.

Plusieurs séries d'expériences concordantes ont été faites de la manière suivante : une solution aqueuse d'acide oxalique, divisée en deux parties égales, a été électrolysée de manière à recueillir tout l'hydrogène qui se dégage ; à la fin de l'expérience, on note la température et la pression, puis les liquides sont séparés et analysés. Voici le détail de l'une de ces opérations.

Solution d'acide oxalique.... { compartiment P... 30^{cc};
» N... 30^{cc}.

1° Gaz hydrogène recueilli... $140^{cc},5$
Température............ 10°
Pression corrigée......... 0,759.

On a donc pour le poids de ce gaz

$$P = 0,0000896 \times 140,5 \frac{1}{1+(0,00366 \times 10)} \frac{0,759 - 0,0091}{0,760}$$
$$= 0,012.$$

Div. de baryte.

2° 0,494 ($S^2H^2O^8$) ayant exigé pour la saturation. 388,5,

la solution N a exigé { avant l'expérience..... 1071
après » ..... 993.

Comme il ne se produit aucune complication dans le compartiment négatif, ainsi qu'on le verra plus loin, le nombre de divisions électrolysées est égal à

$$2(1071 - 993) = 156.$$

Ceci donne pour le poids de l'acide oxalique, et, par

suite, pour l'hydrogène correspondant :

$$C^4H^2O^8 = \frac{90 \times 0,494 \times 156}{98 \times 388,5} = 0,1824,$$

$$H^2 = \frac{2 \times 0,1824}{90} = 0,004.$$

Cette quantité d'hydrogène est trois fois plus faible que celle qui a été obtenue expérimentalement. Il en résulte que le groupement qui subit l'action du courant n'est pas $C^4H^2O^8$, mais $C^4H^2O^8\,2H^2O^2$.

$$C^4H^2O^8\,2H^2O^2 = \overbrace{(2C^2O^4 + 2O^2)}^{\text{Pôle P.}} + \overbrace{3H^2}^{\text{Pôle N.}}.$$

Comme il ne se dégage que de l'acide carbonique pur au pôle positif pendant toute la durée de l'opération, il s'ensuit que l'oxygène mis en liberté brûle à ce pôle une quantité correspondante d'acide oxalique :

$$2(C^4H^2O^8\,2H^2O^2) + 2O^2 = 4C^2O^4 + 6H^2O^2.$$

Ainsi s'explique l'appauvrissement plus rapide du compartiment positif. D'après l'équation précédente, les quantités d'acide qui sont détruites sont entre elles dans le rapport de 1 à 3. C'est une conséquence qui se vérifie avec une grande rigueur, comme je l'ai déjà dit et comme on peut le voir ci-après :

Acide contenu dans chaque compartiment... 6,90.

Après l'expérience :

Compartiment	P...	1,90,
»	N...	5,24.

D'où l'on déduit

Perte d'acide	comp.	P...	6,90 — 1,90 = 5.......	3,
	»	N...	6,90 — 5,24 = 1,66....	1.

Recherches chimiques et cristallographiques sur les Cyanoferrures, par M. Wyrouboff.

Fig. 1.

$Cy_6 Fe\ Sr_4 V 15 H_2O$

Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 2, 3, 4. $Cy_6\ Fe\ Li_2\ K_2\ 3\ H_2O$

Fig. 5.

$Cy_6\ Fe\ (NH_4)_2\ Li_2 V 3 H_2O$

Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 6, 7, 8, 9. $Cy_6\ Fe\ Sr_2\ K_2\ 3\ H_2O$

Fig. 11.

$Cy_6\ Fe\ Ba_2\ K_2\ 5\ H_2O$

Fig. 12.

$Cy_6\ Fe\ Ba_2\ K_2 V 5\ H_2O$

Fig. 10.

$Cy_6\ Fe\ Ca_2\ Sr_2\ 10\ H_2O$

Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 13, 14. $Cy_6\ Fe\ Na_3\ Ca$

Fig. 15. Fig. 16.

D'après M. E. Royer ([1]), de l'acide formique prend naissance par suite de l'action du courant intrapilaire sur une solution aqueuse d'acide oxalique : rien de semblable ne s'observe dans les expériences que je viens de décrire. Comme il était important de vérifier ce point avec soin, j'ai fait un grand nombre d'essais, qui m'ont tous donné un résultat négatif; bref, l'hydrogène, dans les conditions où je me suis placé, n'a opéré aucune réduction dans le compartiment négatif.

En résumé, lorsque l'on fait passer le courant à travers une solution d'acide oxalique, le groupement qui s'électrolyse est $C^4H^2O^8\,2H^2O^2$, et telle est la nature de l'acide oxalique en dissolution dans l'eau.

RECHERCHES CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES CYANOFERRURES ([2]);

Par M. WYROUBOFF.

(DEUXIÈME MÉMOIRE.)

Cyanoferrure de strontium, Cy^6Fe ([3]) $Sr^4, 15H^2O$ (*Pl. I, fig.* 1).

J'ai déjà indiqué la préparation de ce sel et ses principales propriétés dans mon premier Mémoire, mais je n'en avais pas pu donner la description cristallographique, n'ayant pas pris en temps opportun des mesures suffisantes, et mes cristaux s'étant effleuris pendant les chaleurs de l'été.

La forme cristalline de ce sel est extrêmement curieuse;

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1869, 2e semestre, p. 1375.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 280; 1869.

([3]) $Fe = 56$; $H^2O = 18$.

elle est ce qu'on est convenu d'appeler une *forme limite*. En effet, non-seulement elle donne une inclinaison identique des faces de la zone $p\,e\,g^1$ et $a\,b^{\frac{1}{2}}g^1$, non-seulement l'angle $b^{\frac{1}{2}}g^1$ est à 1 degré près égal à l'angle $m\,g^1$, ce qui la rapproche du prisme rhomboïdal droit, mais encore les angles $h\,p$, $p\,a$, $a\,h$ sont tous d'environ 120 degrés, ce qui lui donne un type hexagonal. Au point de vue géométrique, le cas est donc douteux, il l'est d'autant plus que les faces a_3 et $e^{\frac{1}{2}}$, qui font avec la face g^1, l'un un angle de 105 degrés, l'autre un angle de 105° 13′, sont celles qui se rencontrent le plus souvent. Il m'a fallu examiner plusieurs dizaines de cristaux pour trouver des individus qui avaient d'un côté la face p, de l'autre les faces $b^{\frac{1}{2}}$ et $\left(b^{\frac{1}{6}}, b^{\frac{1}{8}}, h^1\right)$. Un fait très-remarquable, c'est que sur le grand nombre de cristaux que j'ai eu l'occasion d'observer, je n'ai vu qu'une seule fois toutes les faces appartenant aux formes des zones $a\,g^1$ et $p\,g^1$ développées sur un même individu : on ne trouve, comme je l'ai représenté sur la figure, que la moitié des faces.

Je rappellerai encore ici la ressemblance parfaite de ces cristaux avec ceux du cyanoferrure de strontium à 8 molécules d'eau, qui appartiennent au prisme doublement oblique, et que j'ai représenté à la *fig.* 8 de mon premier Mémoire.

Prisme oblique de 125° 14′.

$$\gamma = 58°24'.$$

$$a : b : c = 1,061 : 1 : 1,645.$$

Formes observées :

$$m,\ p,\ g^1,\ e^{\frac{1}{2}},\ e^{\frac{3}{2}},\ b^{\frac{1}{2}},\ a_3.$$

$$x = \left(b^{\frac{1}{6}},\ b^{\frac{1}{8}},\ h^1\right), \quad y = \left(b^1, d^{\frac{1}{5}},\ g^{\frac{1}{2}}\right).$$

Combinaison habituelle :

$$m,\ g^1,\ e^{\frac{1}{2}},\ a_3.$$

Macles très-fréquentes, par juxtaposition des individus se touchant par la face g^1.

Clivage peu net suivant g^1.

Angles.	Observés.	Calculés.
mm (sur h^1).........		125° 14′
* mg^1................	117° 23′	»
* mp................	117° 40′	»
$e^{\frac{1}{2}}p$...............	164° 47′	164° 39′
$e^{\frac{1}{2}}g^1$...............	105° 13′	105° 21′
$e^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}}$ (sur p).........	149° 34′	149° 18′
$e^{\frac{3}{2}}p$...............	140° 25′	140° 32′
$e^{\frac{3}{2}}g^1$...............	»	129° 28′
$e^{\frac{3}{2}}e^{\frac{3}{2}}$ (sur p)........	»	101° 4′
$e^{\frac{1}{2}}e^{\frac{3}{2}}$...............	156° 5′	155° 53′
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (sur a^1)........	»	122° 50′
* $b^{\frac{1}{2}}g^1$...............	118° 13′	»
$b^{\frac{1}{2}}p$...............	113° 7′	112° 53′
yy (sur a^1)...........	102° 10′	101° 26′
yp................	»	110° 3′
a_3a_3 (sur a^1).........	150°	149° 30′
a_3p................	»	115° 18′
xx (sur a^1).........	170° 54′	171° 6′
xp................	»	116° 12′
xa_3................	169°	168° 12′
$a_3b^{\frac{1}{2}}$...............	166° 15′	166° 20′
$b^{\frac{1}{2}}y$...............	170°	169° 28′

SELS DOUBLES.

Premier groupe (clinorhombique).

1. *Cyanoferrure de potassium, lithium :* $Cy^6FeLi^2K^2, 3H^2O$ (*fig.* 2-4).

On prépare ce sel en décomposant par de la lithine caustique le bleu de Prusse du commerce. On concentre la liqueur presque jusqu'à consistance sirupeuse, et on la fait cristalliser dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le bleu de Prusse contenant de grandes quantités de prussiate de potasse non décomposé, il se forme tout d'abord le sel double ; les eaux mères contiennent le sel de lithium pur. On y ajoute un peu de prussiate de potasse, et l'on obtient ainsi une nouvelle quantité du sel double. Pour avoir le sel à l'état de pureté, il faut le faire recristalliser. La lithine forme, au contact de l'air, du carbonate peu soluble qui se précipite, et la liqueur prend une couleur vert foncé due à la présence du sesquicyanure de fer. Le cyanoferrure double de lithine et potasse est un sel extrêmement soluble, il se dissout dans environ 1,5 de son poids d'eau à température ordinaire ; il peut être chauffé en solution, comme tous les cyanoferrures à base fixe, sans éprouver de décomposition. Les cristaux chauffés à 110 degrés abandonnent 10,9 pour 100 d'eau (environ 2 molécules d'eau), et n'en perdent plus jusqu'à 250 degrés, température à laquelle ils se décomposent. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cy^6..............	»	0,437
Fe..............	0,16	0,157
K^2..............	0,213	0,219
Li^2..............	0,029	0,036
$3H^2O$..........	»	0,151
		1,000

Les cristaux ont deux formes différentes : l'une, représentée à la *fig.* 2, est la plus rare : je ne l'ai rencontrée qu'une ou deux fois, mais elle est habituelle dans les macles; l'autre, celle de la *fig.* 3, est la forme ordinaire: clivage très-net, suivant g^1; macles : plan d'assemblage parallèle, axe d'hémitropie perpendiculaire à p.

Prisme oblique de 116°50′.

$$\gamma = 56°18'.$$

$$a : b : c = 1,516 : 1 : 1,353.$$

Formes observées :

$$m,\ p,\ g^1,\ a^1,\ e^{\frac{1}{2}},\ b^{\frac{1}{4}},\ a_3.$$

Angles.	Observés.	Calculés.
$m\,m$ (sur h^1).........	»	116° 50′
* $m\,g^1$................	121° 35′	»
* $m\,p$................	118° 14′	»
* $a^1\,p$................	97° 9′	»
$e^{\frac{1}{2}}\,p$................	154° 58′	155° 1′
$e^{\frac{1}{2}}\,g^1$................	115° 2′	114° 59′
$e^{\frac{1}{2}}\,e^{\frac{1}{2}}$ (sur p).........	»	130° 2′
$b^{\frac{1}{4}}\,b^{\frac{1}{4}}$ (sur a)........	»	122° 52′
$b^{\frac{1}{4}}\,p$................	126° 21′	126° 29′
$a_3\,a_3$ (sur a^1).........	»	139° 42′
$a_3\,a^1$	160° 4′	159° 51′
$a_3\,p$................	»	96° 43′

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie. Bissectrice aiguë positive faisant un angle de 26° 55′ avec une normale à p et un angle de 39° 21′ avec une normale à h^1 antérieure. $2H_a = 73° 26'$ (rouge); 72° 33′ (vert); $2H_o = 132° 2'$ (rouge); 133° 13′ (vert); dispersion faible $\rho > \nu$. On calcule de là $2\nu_a = 66° 24'$ (rouge); 65° 36′ (vert).

2. *Cyanoferrure de lithium, ammonium :*

$Cy^6FeLi^2(NH^4)^2, 3H^2O$ (*fig.* 5).

En mélangeant, à équivalents égaux, le cyanoferrure de ithium, obtenu par la saturation de l'acide ferrocyanhydrique pur avec du carbonate de lithium, et de ferrocyanhydrate d'ammoniaque, on obtient un sel dont la solution se décompose par la chaleur, et qui cristallise par évaporation dans le vide. Les cristaux n'en sont jamais nets, mais ils se laissent pourtant mesurer approximativement, et l'on reconnaît qu'ils sont absolument identiques aux cristaux du sel précédent, avec cette particularité qu'ils n'ont jamais la forme de la *fig.* 2, et qu'il leur manque les faces $b^{\frac{1}{4}}$ et $e^{\frac{1}{2}}$. La face g^1 est toujours courbe.

3. *Cyanoferrure de potassium, strontium :*

$Cy^6FeK^2Sr^2, 3H^2O$ (*fig.* 6-9).

Ce sel peut être préparé comme le sel de lithine correspondant, c'est-à-dire en traitant le bleu de Prusse du commerce par la strontiane caustique. On ne peut pas concentrer par la chaleur sa solution, car elle dépose une poudre blanche qui est le sel anhydre ; il faut donc la laisser lentement cristalliser par évaporation spontanée.

Le cyanoferrure de strontium, potassium est peu soluble dans l'alcool, il est stable et ne commence à perdre son eau de cristallisation que vers 100 degrés ; à 110 degrés il perd 6,26 pour 100 ($1\frac{1}{2}$ molécule) et retient le reste jusqu'à la température où il se décompose. Comme le sel de lithium, potassium, il doit être recristallisé pour être débarrassé du sesquicyanure de fer, qui, dans une première cristallisation, le colore toujours en vert. Je me suis assuré du reste que la quantité de sesquicyanure qui colore les cristaux de tous ces sels est excessivemeut petite,

puisqu'elle n'influe pas sensiblement sur le dosage du fer. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cy^0	»	0,362
Fe	0,13	0,130
Sr^2	0,206	0,202
K^2	0,178	0,181
$3\,H^2O$	»	0,125
		1,000

Les cristaux sont peu nets, même lorsqu'ils ont cristallisé avec une extrême lenteur ; quelques-unes de leurs faces, et notamment les faces *m*, *p* et a^1, sont toujours courbes et striées. Ils sont généralement maclés. La maclification se fait par accolement de deux individus suivant la face a^1 (*fig.* 9). La macle est souvent très-aplatie, suivant cette face.

Prisme oblique de 96 degrés.

$$\gamma = 37^\circ\,12'.$$
$$a : b : c = 0{,}8944 : 1 : 0{,}64487.$$

Angles.	Observés.	Calculés.
* mm (sur h^1)	96°	»
mg^1	»	132°
* mp	125° 38′	»
* a^1p	118°	»
$a^{\frac{4}{3}}p$	93° 20′	94°
$a^{\frac{4}{3}}a^1$	156° 5′	156°
$b^{\frac{1}{2}}p$	74° 10′	73° 52′
b^1p	101° 30′	102° 4′
$b^1b^{\frac{1}{2}}$	152° 40′	151° 48′
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (sur a^1)	»	107° 26′
b^1b^1 (sur a^1)	»	110° 8′
$a^{\frac{4}{3}}a^{\frac{4}{3}}$ (dans la macle)	49° 15′	»

Formes observées :

$$m, p, g^1, a^1, a^{\frac{4}{3}}, b^{\frac{3}{4}}, b^{\frac{1}{2}}, b^1.$$

Les combinaisons habituelles sont représentées sur les *fig.* 6 et 8. Clivage facile suivant *m*. De tous les cyanoferrures c'est celui qui s'écarte le plus du type cristallographique de la série, car la face g^1 y est rare et très-peu développée lorsqu'elle se rencontre. Du reste, à part cette particularité, il a les caractères du groupe : faces *a* développées, absence des octaèdres *d*.

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie. Bissectrice aiguë faisant un angle de 6° 52′ avec une normale à h^1 antérieure et un angle de 135° 56′ avec une normale à *p*. Les cristaux étant très-petits et peu transparents, par suite de nombreusses fissures intérieures, il est difficile d'en tailler des plaques. Sur un cristal assez transparent j'ai pu avoir la bissectrice aiguë, $2H_a = 38° 30'$ (rouge), 37° 45′ (vert), 38° 25′ (jaune). La dispersion est donc excessivement faible.

Deuxième groupe (triclinique).

1. *Cyanoferrure de strontium, calcium :* $Cy^6FeSr^2Ca^2, 10H^2O$ (*fig.* 10).

En mélangeant à équivalents égaux le sel de strontiane et le sel de chaux, et en faisant cristalliser dans le vide leur solution concentrée presque jusqu'à consistance sirupeuse, on obtient facilement d'assez gros cristaux du sel double. Ce sel s'altère à la température ordinaire, il s'effleurit en perdant une partie de son eau, qu'il abandonne complétement vers 80 degrés. Il est très-soluble dans l'eau, qui en dissout environ le tiers de son poids. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cy^6	»	0,301
Fe	0,108	0,108
Sr^2	0,152	0,167
Ca^2	0,076	0,077
10 H^2O	0,352	0,347
		1,000

Prisme doublement oblique de 142° 50′.

$$\alpha = 89^\circ\,18',$$
$$\beta = 77^\circ\,9',$$
$$\gamma = 82^\circ\,34'.$$

$$a : b : c = 0,3554 : 1 : 0,3423.$$

Formes observées :

$$m,\ t,\ p,\ g^1,\ f^{\frac{1}{2}},\quad x = (c^{\frac{1}{18}}, f^{\frac{1}{22}}, g^{\frac{1}{13}}).$$

Angles.	Observés.	Calculés.
*mt	142° 50′	»
*mp	104° 42′	»
*tp	100°	»
*tg^1	106° 25′	»
mg^1	»	110° 40′
pg^1	83°	82° 18′
$f^{\frac{1}{2}}p$	»	138° 18′
*$f^{\frac{1}{2}}t$	141° 42′	»
$f^{\frac{1}{2}}g^1$	»	96° 34′
xg^1	153° 30′	153° 37′
xp	103° 20′	103° 11′

Troisième groupe (rhomboédrique).

I. *Cyanoferrure de potassium, baryum :* $Cy^6FeK^2Ba^2, 5H^2O$ (*fig.* 11, 12).

Dans mon premier Mémoire je n'avais signalé que deux groupes, mais on comprend qu'ayant pour base la quantité

d'eau de cristallisation, il puisse en exister un certain nombre encore. En effet, dans la série des nombres qui représentent les molécules d'eau, il y a, outre les nombres divisibles par 2 et les nombres divisibles par 3, encore les nombres premiers 1, 5, 7,... et les sels anhydres. Cependant, chaque groupe ayant sa forme cristallographique propre et le nombre de ces formes étant limité (puisqu'on n'en connaît que six ou sept tout au plus, en admettant le type diclinorhorombique), il est évident qu'il ne peut y avoir qu'un nombre limité de groupes. Il est bien entendu que je ne fais pas ici une théorie générale, que je ne parle que de la série des cyanoferrures, les groupes subdivisant les autres séries pouvant s'arranger d'après un rapport numérique plus compliqué.

Jusqu'à présent je n'ai trouvé parmi les nombrs premiers que le nombre 5, le groupe qui suit (IV) devant se placer à part, car, comme je l'ai déjà indiqué dans mon premier Mémoire, il fait exception à la règle générale, puisque avec la formule Cy^6FeNa^3Ca il ne conserve ni la quantité d'eau, ni la forme cristalline du sel Cy^6FeNa^4.

On peut donc prévoir encore soit des sels Cy^6FeM^3N, soit des sels Cy^6FeM^4 de trois formes différentes (cubique, rhombique, quadratique) et ayant un nombre de molécules d'eau exprimé par les chiffres 0, 1, 7, 11,....

Le sel double de baryum et potassium, qui appartient au groupe rhomboédrique, a été décrit depuis longtemps déjà par Bunsen (1), qui en a déterminé la forme cristalline et qui lui a donné la formule $Cy^6FeBa^2K^2, 3H^3O$. Les propriétés optiques ont été examinées par Grailich (2).

En admettant les chiffres de Bunsen (et l'exactitude si universellement reconnue du célèbre chimiste de Heidelberg ne permettait pas de doute), il fallait nécessairement,

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. XXXVI, p. 413.

(2) *Krystallographisch optische, Untersuchungen*, p. 133.

pour expliquer l'étrange exception qui se présentait ici (le groupe à 3 H^2O devant être clinorhombique) avoir recours à une hypothèse. Il s'en offrait deux : ou bien considérer les cristaux de ce sel comme des groupements de petits cristaux analogues à certains fers oligistes du Vésuve qui sont des octaèdres réguliers, formés d'une infinité de petits rhomboèdres, ce qui était d'autant plus probable que les cristaux du sel barico-potassique sont toujours composés de minces lamelles ou de petits individus enchevêtrés, et que les apparences optiques sont très-irrégulières ; ou bien, ce qui n'était pas non plus impossible, que nous avions à faire ici à un cas d'une espèce de dimorphisme. Il se peut très-bien, en effet, qu'il y ait dans une série de sels des groupes dimorphes, de même que dans ce groupe il y a des espèces dimorphes, mais on ne pourra en avoir la certitude que par l'examen d'un grand nombre de séries rangées suivant le principe qui a servi de base à ce travail. Quoi qu'il en soit, ennemi des hypothèses, dont on abuse beaucoup trop, je crus devoir reprendre les analyses de Bunsen avant de me décider à une explication probable. Je trouvai que la formule de Bunsen n'était pas exacte et que le sel était en réalité $Cy^6FeBa^2K^2, 5H^2O$, et non $Cy^6FeBa^2K^2, 3H^2O$.

La différence entre les résultats obtenus par M. Bunsen et les miens s'explique d'ailleurs très-facilement. Ce sel est un de ceux dont il n'est pas commode de déterminer la composition avec exactitude. Les cristaux, très-peu solubles (1 partie dans environ 300 parties d'eau à la température ordinaire), se déposent très-rapidemeut par refroidissement de la solution ; ils sont presque toujours opaques et sont composés de groupes de petits cristaux ayant leurs axes parallèles entre eux (*fig.* 12), et renferment dans leurs fissures une certaine quantité de chlorure de baryum qui sert à préparer le sel. Ordinairement on obtient un peu plus de baryte qu'il ne faut, et la perte de l'eau à 110 degrés, qui n'est pas constante (elle varie entre 5,5 et

7 pour 100), correspond approximativement à 1 $\frac{1}{2}$ molécule d'eau. Dans ces conditions, le sel n'est pas pur. Lorsqu'il est à peu près exempt de matières étrangères, ce qui arrive après qu'il a été recristallisé deux ou trois fois, les cristaux sont à peu près limpides. Ils donnent alors à l'analyse des chiffres assez concordants, et la perte de l'eau a été trouvée (moyenne de quatre analyses) de 9,2 pour 100, c'est-à-dire la moitié (2 $\frac{1}{2}$ molécules) pour le sel

$$Cy^6FeBa^2K^2, 5H^2O.$$

On a vu plus haut que le sel de potassium, strontium ne perdait aussi que la moitié de son eau.

Une autre cause d'erreur qui peut influer sensiblement sur les résultats, si l'on n'y prend garde, c'est que les cristaux perdent à l'air, au bout de très-peu de temps, et même dans un flacon fermé, une quantité variable d'eau sans presque changer d'aspect, si ce n'est qu'ils deviennent un peu plus opaques. Voici les résultats de l'analyse (moyenne de deux dosages), que je mets en regard des chiffres théoriques exigés par les deux formules :

		Théorie.	
	Analyse.	$Cy^6FeBa^2K^2, 3H^2O$,	$Cy^6FeBa^2K^2, 5H^2O$.
Cy^6.....	»	0,3244	0,3017
Fe.....	0,11	0,1164	0,1086
Ba^2....	0,271	0,2848	0,2649
K^2.....	0,152	0,1622	0,1508
H^2O...	»	0,1122	0,1740
		1,0000	1,0000

Malgré les soins que j'ai pris pour faire les analyses et le choix de cristaux aussi purs que possible, on voit que les chiffres sont encore loin d'être aussi concordants qu'on peut le désirer. Il est certain, dans tous les cas, qu'ils ne permettent pas d'adopter $3H^2O$.

La forme fondamentale est un rhomboèdre ayant sur

les arêtes culminantes 98°48′. Je n'ai jamais vu que des combinaisons du rhomboèdre avec la base très-aplatie, suivant cette dernière face :

$$a : b = 1,570 : 1.$$

L'angle de la face rhomboédrique avec la base $= 118°53'$. A la lumière polarisée on ne voit qu'une croix noire généralement peu distincte. Dans les individus plus transparents, on voit un ou deux anneaux ordinairement très-larges. Double réfraction positive.

Quatrième groupe (rhombique).

Cyanoferrure de sodium, calcium : Cy^6FeNa^3Ca (*fig.* 13-16).

Ce sel est très-dificile à préparer; on ne peut en avoir que de très-petits cristaux qu'on a beaucoup de peine à séparer des cristaux de cyanoferrure de calcium, sur lesquels ils sont toujours plantés. Les conditions de sa formation sont très-curieuses. Lorsqu'on mélange à équivalents égaux les sels de calcium et le sodium, et qu'on abandonne leur solution à l'évaporation spontanée, il se dépose d'abord une assez grande quantité de sel de sodium ; ensuite, au bout de quelque temps, si la température n'est pas descendue au-dessous de 25 degrés, il se forme à la surface de la liqueur une croûte assez semblable à ce qu'on appelle les *mosaïques de Rome*, c'est-à-dire composée d'une infinité de petits carrés très-réguliers qui sont les bases de petits prismes. Au-dessous de la croûte, l'évaporation s'opérant lentement, il se dépose encore quelquefois un certain nombre de ces cristaux carrés, puis la formation du sel s'arrête sans qu'on puisse s'en expliquer la raison, et il ne se dépose plus que quelques cristaux de sel de sodium et beaucoup de gros cristaux de sel de calcium. Les quantités de sel double qu'on obtient ainsi sont extrêmement faibles. En

prenant une vingtaine de grammes de chacun des deux sels, on a à peine 1 ou 2 grammes, et encore la plupart des petits cristaux, lorsqu'on les enlève, retiennent de petits fragments de cristaux de sel de calcium. En triant soigneusement, j'ai pu ramasser environ 1 gramme de cristaux qui étaient sinon purs, du moins propres à l'analyse, et dont j'ai choisi les plus gros pour l'étude des propriétés cristallographiques et optiques.

Voici comment j'ai calculé mon analyse : $0^{gr},487$ ont été chauffés à 110 degrés et ont perdu 0,06 d'eau, qui appartient évidemment au sel de calcium, car les cristaux sont restés transparents et n'ont blanchi qu'aux endroits où ils touchaient les cristaux de ce sel. Dans 0,427 du sel chauffé, j'ai trouvé : 0,08 de fer, 0,049 de calcium et 0,069 de sodium. Le sodium étant ici le seul élément qu'on puisse supposer exact (puisque le fer et le calcium se trouvent en excès à cause du mélange), j'ai calculé d'après lui la quantité de fer et de calcium exigée par la formule Cy^6FeNa^3Ca. Je trouve 0,056 Fe et 0,02 Ca. Reste donc 0,024 Fe et 0,029 Ca, et ces chiffres correspondent à 0,107 de Cy^6FeCa^4 (théorique : 0,029 Ca et 0,02 Fe, ou bien à 0,186 de $Cy^6FeCa^4, 12H^2O$ qui demande 0,079 d'eau). La perte d'eau trouvée (0,06) ne présente qu'une partie de l'eau contenue dans le sel, le cyanoferrure de calcium n'abandonnant pas toute son eau sans se décomposer.

Au point de vue cristallographique, ce sel est extrêmement remarquable. Il cristallise en prismes carrés, ou qui du moins paraissent tels, car le goniomètre de réflexion donne des mesures variant entre 90 et 91 degrés à cause de l'imperfection des faces. Les angles des prismes sont généralement tronqués par des facettes plus ou moins développées, mais qui, au lieu d'être toujours au nombre de huit, comme cela devrait être dans le système quadratique, sont généralement au nombre de 4, rarement au nombre de 6, jamais 8. Leur position est d'ailleurs variable, comme on le

voit sur les *fig.* 13 et 14. L'inclinaison des troncatures sur les faces du prisme indique même une symétrie plus grande que celle du prisme carré, car l'angle *am* est de 127° 15' et l'angle *ap* de 127° 55', et encore cette différence de 40' peut-elle tenir aux mesures que les rugosités des faces rendent nécessairement incertaines. L'examen cristallographique semblerait donc indiquer soit un prisme quadratique, fort voisin du cube, soit même un cube. Mais les propriétés optiques nous obligent à adopter une autre manière de voir. Examinés à la lumière polarisée parallèle, les cristaux nous apparaissent très-compliqués ; ils sont tous composés de quatre individus d'inégale grandeur (*fig.* 15, 16). Quelquefois il y a, outre les quatre individus, encore un ou deux beaucoup plus petits. Dans chacun de ces individus, on ne voit, à la lumière convergente, qu'un système d'anneaux traversés par *une* branche d'hyperbole. A certains endroits pourtant (*fig.* 15, 2*a*), on aperçoit assez nettement deux axes excessivement rapprochés et les *deux* branches d'hyperbole. Aux endroits ombrés sur les *fig.* 15 et 16, on ne voit que des dessins confus ou bien tout simplement des bandes colorées. Généralement la direction des axes est identique dans tous les individus, sauf dans les plus petits, où elle est variable. D'ailleurs, si l'on taille deux plaques perpendiculairement à la base de prisme et sur les deux arêtes voisines *mm*, on ne voit la bissectrice obtuse que dans l'une d'elles. Les mesures, très-imparfaites, m'ont donné $2\varepsilon_0 = 40°$.

D'après ces données il est très-difficile de se rendre un compte exact de la symétrie propre à ces cristaux. En effet, la présence des macles aurait seule pu expliquer la symétrie quadratique, presque cubique, dans des cristaux ayant deux axes optiques, mais ces macles sont à axes parallèles et constituent plutôt un *assemblage* qu'une véritable macle. D'un autre côté, les axes optiques se trouvent dans tous les

individus dans une même position, et deux individus voisins (I et II de la *fig.* 15) possédant la face a^1, comment accepter l'hypothèse de prisme rhomboïdal droit que les propriétés optiques nous imposent? C'est là, dans tous les cas, un exemple très-remarquable de la discordance qui peut exister quelquefois entre la forme géométrique et les caractères optiques d'un corps, discordance sur laquelle je reviendrai dans un travail spécial.

Après cette série de recherches sur les ferrocyanures solubles et cristallisables, je crois utile de revenir aux indications générales que j'ai données au commencement de mon premier Mémoire, et qui en sont la conclusion.

Sauf un sel de cuivre que je ne décris pas encore ici, parce que, faisant partie d'une série de ferrocyanures de cuivre insolubles, il trouvera naturellement sa place dans un troisième Mémoire sur les ferrocyanures insolubles, et qui d'ailleurs rentre dans la règle générale, tous les ferrocyanures se subdivisent en un certain nombre de groupes dont la quantité d'eau de cristallisation détermine le type géométrique.

L'importance de cette remarque n'échappera à personne, car si elle pouvait s'appliquer non-seulement au cas des ferrocyanures mais encore à tous les cas possibles, elle éclaircirait un des points de la classification des combinaisons chimiques. On sait qu'il n'a pas été possible jusqu'à présent de s'entendre sur les bases d'une pareille classification, les uns voulant accorder la première place aux propriétés chimiques, les autres aux caractères géométriques. Que les divisions principales doivent être fondées sur des considérations d'ordre purement chimique, cela ne peut être douteux, ne fut-ce que pour cette raison que tous les corps doivent être classés, et qu'un très-grand nombre

d'entre eux ne cristallise pas ou ne cristallise qu'indistinctement; mais pour les divisions secondaires, la question devient beaucoup plus complexe, car il n'est pas possible de faire abstraction de la forme, dont les plus minutieuses recherches nous ont révélé l'admirable constance, et il est souvent très-difficile de la prendre en considération si nous voulons rester fidèles aux principes de la classification purement chimique. De là naissent ces innombrables systèmes qui ont tous de bons côtés, mais qui tous aussi ont un défaut capital, celui d'être essentiellement arbitraires.

La relation que je crois avoir remarquée entre la quantité d'eau (cette quantité peut d'ailleurs être réduite à zéro) et la forme cristalline, non pas la forme dans tous ses détails, telle que nous la décrivons pour chaque espèce, mais le *type général* d'un sel, permet, si elle se trouve générale, de classer rationnellement un très-grand nombre de corps qui sont actuellement séparés, parce qu'on n'a pas pu découvrir entre eux aucune analogie. On devrait, d'après cela, disposer les sels en séries renfermant chacune un acide combiné à toutes les bases qui forment avec lui des composés cristallisables ; on subdiviserait les séries en groupes caractérisés chacun par un nombre déterminé de molécules d'eau et correspondant à un type géométrique particulier (nombre et type différents pour chaque série), et, dans l'intérieur de chaque groupe, on disposerait les espèces, soit suivant la quantité croissante d'eau, soit suivant la complication croissante de la forme, soit enfin suivant le degré de basicité des éléments combinés à l'acide.

Si je m'arrête à ces considérations, qui, dans l'état actuel de nos connaissances, ne sont que des suppositions plus ou moins probables, ce n'est nullement que j'admette dès à présent la portée générale de la conclusion qui ressort de

ce travail. Mais, ayant appris par l'expérience combien ces travaux demandent de temps, et combien il se présente de difficultés lorsque l'on veut étudier simultanément la composition et la forme, même d'un nombre relativement restreint de sels, je désire appeler l'attention des chimistes, et surtout des cristallographes (car malheureusement les chimistes négligent complétement la cristallographie) sur cet ordre de recherches. Il y a là un vaste champ d'investigation, où l'on trouvera peut-être la solution des questions les plus délicates de l'histoire naturelle du règne inorganique, et où l'on pourra, dans tous les cas, faire des observations de détail d'un grand intérêt pour les progrès de cette science qui n'a pas encore reçu un nom particulier, et qui s'occupe de la description et de la classification de tous les corps inanimés.

Il ne sera pas inutile de donner maintenant quelques explications sur le terme de *type cristallographique* que j'ai employé plusieurs fois dans un sens particulier.

De même que chaque espèce a sa forme cristallographique propre, caractérisée par le rapport des axes de la forme primitive et par l'inclinaison des facettes dérivées qui en découle, chaque groupe d'une *série*, c'est-à-dire d'un ensemble de sels cristallisables formé par *un* acide avec les différentes bases, a un habitus particulier. Deux choses déterminent cet habitus :

1). Le *système* cristallin : car j'ai montré que chaque groupe appartient à l'un des six systèmes connus, cubique, carré, hexagonal, rhombique, monoclinique, triclinique;

2). La disposition particulière des faces, la présence ou l'absence de certaines d'entre elles, leur développement plus ou moins considérable.

C'est à ce dernier ensemble de propriétés que je donne le nom de *type cristallographique*. Entendu ainsi, on voit qu'il est complétement indépendant du *système cristallin*

ou *type géométrique*. En effet, un seul et même système peut présenter un nombre très-grand de types cristallographiques différents; et, d'un autre côté, des cristaux appartenant à deux systèmes distincts peuvent avoir un même type, comme je l'ai montré pour les deux ferrocyanures de strontium (premier Mémoire, *fig*. 8, et ce Mémoire, *fig*. 1). Le type géométrique et le type cristallographique sont deux manières de considérer la forme cristalline, qui se complètent mutuellement, et qui, joints aux caractères propres à chaque espèce (rapports des axes et valeurs des angles des faces dérivées), nous donnent l'idée complète d'un cristal.

Jusqu'à présent, l'abus des considérations purement géométriques en cristallographie a détourné les auteurs de cette idée si importante du *type*, qu'ils négligent comme un élément ne pouvant se formuler en lois mathématiques. Aussi l'immense majorité des descriptions de cristaux est-elle absolument insuffisante au point de vue scientifique, en ce sens qu'elle n'épuise pas toutes les propriétés des corps décrits. C'est ainsi, par exemple, que voulant poursuivre la recherche des groupes dans des séries déjà bien connues cristallographiquement et chimiquement, pour m'épargner le travail extrêmement long de la préparation de cristaux, de leur analyse et de leur détermination, je me suis trouvé arrêté, dès le premier pas, par une difficulté insurmontable. La plupart des figures dans les planches des Mémoires ne représentent pas les cristaux tels qu'on les a observés, mais des formes idéales dans lesquelles les dimensions relatives des faces ne sont pas du tout conservées. De plus, l'orientation des axes étant absolument arbitraire, ce qui, au point de vue géométrique, peut être parfaitement légitime, mais ce qui, au point de vue de la description des cristaux, constitue une regrettable erreur, il n'est pas possible de reconnaître s'il y a un type particulier dans un

groupe donné, et l'on est forcément obligé de reprendre l'étude des corps depuis longtemps étudiés.

Il est certain qu'un des buts que doit se proposer la cristallographie descriptive, je dirai même son but principal, est de rechercher les analogies et les différences morphologiques des sels; or, avec le procédé actuellement en usage, et qui consiste à placer le cristal d'une manière quelconque, le plus souvent d'une manière commode pour le calcul, ce but ne peut pas être atteint. La considération du *type*, au contraire, nous donne un moyen sûr d'orientation et, par conséquent, un terme invariable pour la comparaison. On n'a qu'à jeter les yeux sur les deux planches qui accompagnent ces recherches, pour s'apercevoir tout de suite de l'analogie de forme des sels décrits, analogie qu'il eût été impossible de saisir si les axes avaient été orientés arbitrairement et si les dessins représentaient les formes idéales et non les formes réelles des cristaux. C'est ainsi que le ferrocyanure de thallium, que j'ai décrit dans mon premier Mémoire (*fig.* 4), et dont l'orientation ne pouvait pas être douteuse lorsqu'on la considère avec l'ensemble des ferrocyanures monocliniques et tricliniques, ressemble d'une manière frappante, non-seulement aux sels de calcium et strontium (*fig.* 6 et 10), qui appartient au même système cristallin, mais encore au sel de potassium, qui est d'un autre système; tandis que dans le Mémoire si remarquable de M. Des Cloizeaux sur la forme des combinaisons du thallium [1], ce sel est orienté autrement et de telle manière, qu'à l'inspection de la figure il n'est pas possible de trouver la moindre trace de ressemblance avec le reste des ferrocyanures. Que chacun des sels d'une série soit décrit par un auteur différent (ce qui arrive très-fréquemment), et l'on arrive à un chaos au milieu duquel il devient impossible de se retrouver.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 331 (*fig.* 8); 1869.

J'appelle donc sur ce point capital toute l'attention des cristallographes.

ERRATA.

Malgré tout le soin que j'ai apporté aux corrections, il s'est glissé encore quelques erreurs dans mon premier Mémoire. Voici leurs rectifications :

Cyanoferrure de strontium à 8 molécules d'eau.

$\alpha = 84^\circ 41'$
$\beta = 88^\circ 21'$ $\qquad a : b : c = 0,6732 : 1 : 0,2506.$
$\gamma = 62^\circ 52'$

Cyanoferrure de thallium.

$\alpha = 87^\circ 20'$
$\beta = 80^\circ 29'$ $\qquad a : b : c = 1,205 : 1 : 0,5934.$
$\gamma = 76^\circ 20'$

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Sur l'anthracène et l'alizarine; par MM. C. Graebe et Liebermann (1).

L'anthracène est la paranaphtaline de MM. Dumas et Laurent. Ce dernier chimiste lui a donné son nom actuel. Sa formule, $C^{14}H^{10}$, a été établie par M. Fritzsche, non-seulement par l'analyse de l'hydrocarbure, mais encore par celle de la combinaison picrique $C^{14}H^{10}, C^6H^2(AzO^2)^3OH$. Ce chimiste place le point de fusion de l'anthracène à 210 degrés. M. Anderson est parvenu à des résultats analogues avec un carbure d'hydrogène qu'il avait retiré des produits solides de la distillation du goudron de houille. M. Limpricht a formé artificiellement le même carbure d'hydrogène, en chauffant du chlorure de benzyle avec de l'eau à 180 degrés. M. Berthelot a prouvé qu'il se produit de l'anthracène lorsqu'on dirige à travers des tubes incandescents du toluène, un mélange de styrolène et de benzine ou de benzine et d'éthylène. Plus tard M. Fritzsche, reprenant ses premières expériences, constata l'identité de son carbure d'hydrogène, qu'il nomme *photène*, avec l'anthracène de M. Anderson, qu'il considère comme un mélange de photène avec un autre corps, qu'il nomme *phosène*. Les auteurs admettent que ce photène est identique avec l'anthracène de M. Anderson, et pensent que ce chimiste n'avait pas poussé aussi loin la purification de son carbure d'hydrogène que M. Fritzsche.

Préparation et propriétés de l'anthracène. — S'en référant, quant à la préparation de l'anthracène, aux indications de MM. Anderson et Berthelot, les auteurs se bornent à rappeler qu'on retire ce carbure d'hydrogène des derniers produits de la

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband VII, p. 257; 1870.

distillation du goudron, à l'aide de distillations répétées, de la compression, de la cristallisation dans la benzine et de la sublimation. Généralement les cristaux offrent une légère teinte jaunâtre dont on peut les débarrasser soit par sublimation à une basse température et lavage à l'éther des cristaux sublimés, soit par l'exposition au soleil d'une solution d'anthracène dans la benzine chaude. La solution ainsi blanchie laisse déposer des cristaux incolores après le refroidissement.

Ainsi purifié, l'anthracène forme des tables plus ou moins volumineuses, dérivant du système clinorhombique. Parfaitement incolores, ces cristaux présentent une magnifique fluorescence bleue (Fritzsche). L'anthracène se dissout difficilement dans l'alcool et dans l'éther. Dans la benzine bouillante, il se dissout assez abondamment. Il est moins soluble dans la ligroïne. Il fond à 213 degrés et distille un peu au delà de 360 degrés. Au-dessous du point de fusion, elle commence à se sublimer en lamelles. Avec l'acide picrique et la benzine, elle donne des aiguilles rouges caractéristiques; avec une solution de binitroanthraquinone (réactif de Fritzsche) elle donne des tables violettes.

L'action des agents réducteurs, celle du brome, du chlore, celle des réactifs oxydants sur l'anthracène font l'objet du présent Mémoire. C'est une circonstance digne de remarque, qu'il ne se forme de produits nitrogénés de l'anthracène, ni par l'action de l'acide nitrique, ni par l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. C'est l'anthraquinone ou ses dérivés nitrés, tels que l'anthraquinone binitré (réactif de Fritzsche), qui prennent naissance dans ces conditions.

Les auteurs ont confirmé l'observation de M. Fritzsche concernant l'action de la lumière solaire sur une solution saturée à froid d'anthracène dans la benzine. Cette solution laisse bientôt déposer des tables de *paranthracène* peu solubles dans la benzine, l'éther et l'alcool. En fondant à 244 degrés, ce corps se convertit de nouveau en anthracène. L'acide nitrique ordinaire et le brome dissous dans le sulfure de carbone sont sans action sur ce corps : celui-ci se distingue donc de l'anthracène par une plus grande stabilité.

HYDRURES DE L'ANTHRACÈNE.

1. *Dihydrure d'anthracène*, $C^{14}H^{12}$. — Ce corps se forme par l'action de l'acide iodhydrique sur l'anthracène, et plus facilement par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique d'anthracène. On prolonge l'action de l'amalgame jusqu'à ce qu'un échantillon de la matière réduite présente le point de fusion, 106 degrés, ou ne donne plus de coloration rouge avec l'acide picrique et la benzine. En opérant sur une grande échelle, il convient de chauffer l'anthracène avec dix fois son poids d'alcool dans un appareil à reflux, et d'introduire peu à peu dans le ballon des morceaux d'amalgame de sodium. Il est bon de neutraliser de temps en temps la liqueur par un acide. Lorsque la réduction est terminée, le bihydrure d'anthracène cristallise, par le refroidissement, de la solution alcoolique.

On peut aussi préparer le bihydrure d'anthracène en chauffant l'anthracène avec le quart de son poids de phosphore amorphe et environ cinq fois son poids d'acide iodhydrique concentré. On chauffe, pendant dix à douze heures, de 160 à 170 degrés. Le nouveau carbure d'hydrogène se solidifie par le refroidissement.

Le bihydrure d'anthracène se dépose de sa solution alcoolique en tables incolores qui ressemblent souvent à la naphtaline. Ces cristaux appartiennent au type clinorhombique. Ils fondent à 106 degrés. A la même température, le carbure d'hydrogène commence à se sublimer en aiguilles brillantes incolores. Il distille sans altération à 305 degrés. Son odeur est particulière et se manifeste surtout à chaud. Il n'est point fluorescent, mais ses solutions montrent une fluorescence bleue. Il se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il passe facilement avec les vapeurs d'eau et même avec celles de l'alcool.

Lorsqu'on dirige la vapeur du bihydrure d'anthracène à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge obscur, il se convertit en anthracène avec dégagement d'hydrogène :

$$C^{14}H^{12} = C^{14}H^{10} + H^2.$$

L'acide sulfurique concentré le réduit à 100 degrés, avec formation d'anthracène, d'eau et de gaz sulfureux.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution d'hydrure d'an-

thracène dans le sulfure de carbone, il se dégage des quantités notables d'acide bromhydrique et il se forme de l'anthracène bibromé, $C^{14}H^{8}Br^{2}$, fusible de 219 à 220 degrés :

$$C^{14}H^{10}, H^{2} + 6Br = C^{14}H^{8}Br^{2} + 4HBr.$$

Par l'action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique, le bihydrure d'anthracène se convertit en anthraquinone. L'acide nitrique étendu et bouillant le transforme de même en anthraquinone, qu'accompagnent dans ce cas des produits nitrogénés, parmi lesquels apparaît l'anthraquinone binitrée.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique à 200 degrés, le bihydrure d'anthracène se convertit en hexahydrure.

Les faits qui viennent d'être exposés concernant les propriétés du bihydrure d'anthracène montrent que ce corps n'est pas susceptible de former des substitutions, mais que les réactifs lui enlèvent d'abord 2 atomes d'hydrogène et forment ensuite des produits de substitution de l'anthracène. Il en résulte que la formation du bihydrure d'anthracène doit être interprêtée de telle sorte que deux atomes de carbone qui étaient unis par un double échange d'atomicités fixent 2 atomes d'hydrogène qui saturent deux des quatre atomicités que ces atomes de carbone possédaient auparavant.

Hexahydrure d'anthracène, $C^{14}H^{16}$. — C'est le second produit de la réduction de l'anthracène : le tétrahydrure, $C^{14}H^{14}$, ne paraît pas exister. Pour préparer l'hexahydrure on chauffe le bihydrure avec un quart ou un tiers de son poids de phosphore amorphe et cinq fois son poids d'acide iodhydrique. On porte les tubes scellés, pendant dix à douze heures, à la température de 200 à 220 degrés. Après avoir lavé à l'eau le produit de la réaction, on le dissout dans l'alcool; on exprime les cristaux qui se déposent de la solution alcoolique et on les purifie par distillation, en recueillant à part ce qui passe à 290 degrés. On obtient ainsi un carbure d'hydrogène fusible à 63 degrés, et qui montre dans ses propriétés physiques la plus grande analogie avec le bihydrure. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, et se dépose en lamelles de ces solutions.

Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube incandescent, il se convertit en anthracène.

DÉRIVÉS BROMÉS DE L'ANTHRACÈNE.

Anthracène dibromé, $C^{14}H^8Br^2$. — Ce corps est le seul produit de substitution qui se forme par l'action du brome sur l'anthracène dissous dans le sulfure de carbone. Avant même qu'on ait ajouté à la solution la quantité nécessaire de brome, l'anthracène dibromé, qui est peu soluble, commence à se séparer. On le purifie en le faisant cristalliser dans le toluène ou le xylène. Il se dépose sous forme d'aiguilles d'un jaune d'or. Il fond à 221 degrés et se sublime en aiguilles jaunes.

Lorsqu'on le chauffe, avec la potasse alcoolique, de 160 à 170 degrés, il se sépare du bromure de potassium et il se forme une certaine quantité d'anthracène; en même temps, il se forme de l'acide acétique et de l'aldéhyde. On peut aussi régénérer l'anthracène avec l'anthracène bibromé, en chauffant ce dernier au rouge, dans un tube à combustion, avec de la chaux ou de la chaux sodée. Les agents d'oxydation le convertissent en anthraquinone. Lorsqu'on fait réagir du brome, en vapeur, sur l'anthracène finement pulvérisé, il est absorbé en même temps qu'il se dégage de l'acide bromhydrique. Il se forme ainsi du *tétrabromure d'anthracène dibromé*, $C^{14}H^8Br^2, Br^4$. Le même corps se forme plus facilement par l'action de la vapeur de brome sur l'anthracène dibromé, pulvérisé et étalé sur une lame de verre. On lave le produit à l'éther froid et on le fait cristalliser dans la benzine. On l'obtient ainsi sous forme de tables épaisses incolores, dures, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine froide. Ce corps fond entre 170 et 180 degrés en dégageant de l'acide bromhydrique et du brome, et en laissant de l'anthracène tribromé :

$$C^{14}H^8Br^6 = C^{14}H^7Br^3 + HBr + 2Br.$$

Par l'action de la potasse alcoolique, le tétrabromure d'anthracène dibromé donne de l'anthracène tétrabromé (Anderson) :

$$C^{14}H^8Br^6 + 2KHO = C^{14}H^6Br^4 + 2KBr + 2H^2O.$$

Anthracène tribromé, $C^{14}H^7Br^3$. — On le prépare en chauffant à environ 200 degrés le tétrabromure d'anthracène dibromé. Il cristallise en aiguilles jaunes, peu solubes dans l'alcool, très-so-

lubles dans la benzine, fusibles à 169 degrés. Il se sublime en aiguilles. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide nitrique, ou mieux avec de l'acide acétique et de l'acide chromique, il se forme de l'anthraquinone bromée :

$$C^{14}H^7Br^3 + O^2 = C^{14}H^7Br(O^2)'' + 2Br.$$

L'anthracène tribromé est capable de fixer du brome, comme l'anthracène dibromé.

Anthracène tétrabromé, $C^{14}H^6Br^4$. — Il prend naissance par l'action de la potasse alcoolique sur le tétrabromure d'anthracène dibromé (*voir* plus haut). Il fond à 254 degrés. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, plus soluble dans la benzine. Son meilleur dissolvant est le xylène. Il offre d'ailleurs la plus grande analogie avec l'anthracène dibromé. Chauffé avec un mélange d'acide chromique et d'acide acétique, ou avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide nitrique d'une densité de 1,4, il donne de l'anthraquinone dibromée.

DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ANTHRACÈNE.

Anthracène dichloré, $C^{14}H^8Cl^2$. — Il se forme par l'action du chlore sur l'anthracène, à 100 degrés, ou par une longue exposition de l'anthracène dans une atmosphère de chlore à la température ordinaire. Ce corps a été obtenu par Laurent. Il cristallise en lamelles jaunes, très-solubles dans la benzine, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions montrent une magnifique fluorescence bleue, surtout la solution alcoolique. L'anthracène dichloré fond à 205 degrés et se sublime en petites aiguilles jaunes. Par l'action des agents oxydants, il se convertit en anthraquinone.

Anthracène tétrachloré, $C^{14}H^6Cl^4$. — Lorsqu'on dirige un courant de chlore sur de l'anthracène chauffé à 170 ou 180 degrés, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et la masse fond. Le produit solide qui se forme par le refroidissement est probablement du tétrachlorure d'anthracène dichloré. On n'a pas réussi à le purifier. En le traitant par la potasse alcoolique on l'a converti en anthracène tétrachlorée, qu'on a fait cristalliser dans la benzine.

Il se présente en aiguilles d'un jaune d'or groupées en étoiles, fusibles à 220 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool, un peu plus soluble dans la benzine chaude, à peine dans la benzine froide. L'acide nitrique le convertit en anthraquinone bichlorée.

ANTHRAQUINONE,

$$C^{14}H^{8}(O^{2})''.$$

Pour préparer ce corps, on dissout l'anthracène dans l'acide acétique cristallisable et chaud, et l'on ajoute de l'acide chromique pareillement dissous dans l'acide acétique, aussi longtemps qu'il se manifeste une réduction. L'anthraquinone se dépose en aiguilles, et si l'on ajoute de l'eau, le reste se sépare. On purifie le tout par sublimation, et l'on obtient ainsi l'anthraquinone pure. On peut aussi oxyder l'anthracène à l'aide d'une solution de bichromate de potassium ou d'une solution de bichromate additionnée d'acide sulfurique.

L'anthraquinone sublimée se présente en belles aiguilles jaunes (Laurent, Anderson), quelquefois en prismes épais d'un jaune d'or foncé. La couleur de ces cristaux varie suivant leur grosseur; très-fins ils sont presque incolores. Ils sont peu solubles dans l'éther et dans l'alcool, assez solubles dans la benzine bouillante, peu solubles dans la benzine froide. Ils fondent à 273 degrés (non corrigé).

L'anthraquinone se distingue par sa stabilité. Elle résiste énergiquement à l'action des agents d'oxydation. La potasse fondante est sans action sur elle, de même que la potasse alcoolique à la température de 200 degrés.

Chauffée pendant longtemps avec du brome à 100 degrés, en solution dans le sulfure de carbone, l'anthraquinone se convertit en anthraquinone dibromée.

Lorsqu'on chauffe l'anthraquinone pendant quelques heures à 150 degrés, avec de l'acide iodhydrique et une petite quantité de phosphore, les aiguilles jaunes disparaissent pour faire place à des paillettes blanches, qui sont un mélange d'anthracène et d'hydrure d'anthracène.

Chauffée au rouge obscur avec de la poudre de zinc, l'anthraquinone se convertit en anthracène. L'hydrogène est fourni, sans

doute, par la poudre de zinc, qui renferme toujours de l'eau :

$$C^{14}H^{8}(O^{2})'' + H^{2} + 2Zn = C^{14}H^{10} + 2ZnO.$$

Dinitro-anthraquinone, $C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{2}$. — Ce corps est le réactif de M. Fritzsche, qui le désigne sous le nom d'*oxybinitrophotène*. En ce qui concerne la préparation et les propriétés de ce corps remarquable, les auteurs ont confirmé les indications de M. Fritzsche.

Anthraquinone bibromée, $C^{14}H^{6}Br^{2}(O^{2})''$. — On peut obtenir ce corps par deux procédés, savoir :

1° En faisant agir directement sur l'anthraquinone une quantité déterminée de brome : on introduit les deux corps dans des tubes scellés, on les mêle aussi bien que possible, et l'on chauffe à 100 degrés, jusqu'à ce que le brome ait presque entièrement disparu ; on fait cristalliser le produit dans la benzine. Ce procédé est d'une exécution difficile.

2° En oxydant l'anthracène tétrabromé : pour cela, on chauffe 1 partie de ce corps avec 2 parties de bichromate de potasse et 5 à 6 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,4. Dès que le dégagement de brome a cessé, on étend d'eau, on recueille sur un filtre la masse jaune qui s'est séparée, on lave et l'on fait cristalliser dans la benzine.

L'anthraquinone dibromée cristallise en aiguilles d'un jaune clair et peut être sublimée en aiguilles. Peu soluble dans l'alcool, elle se dissout plus facilement dans la benzine et dans le chloroforme. Elle se prête moins facilement aux doubles décompositions que les quinones bromées de la benzine et de la naphtaline. L'hydrate de potasse n'agit sur elle qu'au-dessus de 200 degrés. Il se forme alors de l'alizarine, qui s'unit à 2 molécules de potasse pour former de l'alizarate :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}Br^{2}(O^{2})''}_{\text{Anthraquinone dibromée}} + 2KHO = \underbrace{C^{14}H^{6}(OH)^{2}(O)^{2}}_{\text{Alizarine.}} + 2KBr.$$

Cette réaction est tout à fait semblable à celle qui donne naissance à l'acide chloranilique avec le chloranile :

$$\underbrace{C^{6}Cl^{4}(O^{2})''}_{\text{Chloranile.}} + 2KHO = \underbrace{C^{6}Cl^{2}(OH)^{2}(O^{2})''}_{\text{Acide chloranilique.}} + 2KCl.$$

Anthraquinone monobromée, $C^{14}H^7Br(O^2)''$. — On l'obtient avec l'anthracène bibromé par un procédé semblable à celui qui sert à la préparation de l'anthraquinone dibromée avec l'anthracène tétrabromé. L'anthraquinone monobromée cristallise en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 187 degrés, et peut être sublimée sans altération en aiguilles. Peu soluble dans l'alcool, elle se dissout assez bien dans la benzine bouillante. Lorsqu'on la chauffe avec la potasse, elle se convertit en dioxyanthraquinone (alizarine), la potasse exerçant dans cette circonstance une action oxydante :

$$\underbrace{C^{14}H^7Br(O^2)''}_{\text{Anthraquinone monobromée.}} + KHO + H^2O = \underbrace{C^{14}H^6(OH)^2(O^2)''}_{\text{Alizarine.}} + KBr + H^2.$$

Anthraquinone dichlorée, $C^{14}H^6Cl^2(O^2)''$. — On peut l'obtenir par le même procédé que l'anthraquinone dibromée. Elle cristallise en aiguilles jaunes. La potasse la convertit en alizarine.

ALIZARINE,

$$C^{14}H^6 \left\{ \begin{matrix} (O^2)'' \\ (OH)^2 \end{matrix} \right. .$$

Les analyses que Robiquet a données de l'alizarine s'accordent parfaitement avec la formule $C^{14}H^8O^4$, qui a été proposée pour la première fois par M. Strecker. Les auteurs ont découvert, vers la même époque, le fait de la réduction de l'alizarine en anthracène au moyen de la poudre de zinc, et ont ainsi rattaché directement l'alizarine à ce carbure d'hydrogène. Leurs recherches ont abouti à la synthèse de l'alizarine, qu'ils ont effectuée en introduisant deux groupes oxhydryles dans l'anthraquinone.

En ce qui concerne l'alizarine de la garance, on n'admet pas qu'elle y existe toute formée dans la racine. On sait que M. Schunck a retiré, en 1847, de ces racines un principe qu'il a nommé *rubian*, et qui, d'après lui, se dédouble par l'action des acides en alizarine et en glucose. M. Rochleder a préparé le premier ce glucoside à l'état de pureté et l'a nommé *acide rubérythrique*. MM. Graebe et Liebermann attribuent à ce dernier corps la formule $C^{26}H^{28}O^{14}$ et expriment, par l'équation suivante, son dédou-

blement en alizarine et en glucose:

$$\underbrace{C^{14}H^{6}(O^{2})''\left\{\begin{matrix}O\text{-}C^{6}H^{6}(OH)^{5}\\ O\text{-}C^{6}H^{6}(OH)^{5}\end{matrix}\right.}_{\text{Acide rubérythrique.}} + 2H^{2}O = \underbrace{C^{14}H^{6}(O^{2})''\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Alizarine.}} + \underbrace{2C^{6}H^{6}(OH)^{6}}_{\text{Glucose.}}.$$

M. E. Kopp a fait une découverte importante concernant ce glucoside : il est plus stable que le glucoside de la purpurine, en présence de l'acide sulfureux, qui dédouble facilement le dernier, à 50 ou 60 degrés, en purpurine et en glucose, tandis que l'acide rubérythrique ne se décompose qu'à 100 degrés en alizarine et en glucose. Sur ce fait, M. E. Kopp a fondé une méthode de séparation de l'alizarine et de la purpurine.

Par l'action de la poudre de zinc, au rouge obscur, l'alizarine est réduite en anthracène. On opère comme pour la réduction de l'anthraquinone.

Sels et éthers de l'alizarine. — L'alizarine renferme 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal, ainsi que cela résulte des analyses de MM. Schunck, Wolff et Strecker, analyses dont les nombres concordent parfaitement avec la formule $C^{14}H^{8}O^{4}$. D'un autre côté, les expériences de M. Schützenberger concernant l'action du chlorure de benzoyle sur l'alizarine ont prouvé que ce corps ne renferme que deux groupes hydroxyles.

Si l'on rapproche de ces faits d'un côté l'action des agents réducteurs sur l'alizarine, qui y ajoutent 2 atomes d'hydrogène, de l'autre la réduction de l'alizarine en anthracène par le zinc, on arrive à conclure que l'alizarine est un acide quinonique et qu'on doit l'envisager comme la dioxyanthraquinone.

Alizarine artificielle. — Pour la préparer, on traite l'anthraquinone dibromée par trois à quatre fois son poids d'hydrate de potasse et assez d'eau pour que la potasse s'y dissolve à chaud, et l'on chauffe le tout dans une capsule d'argent, jusqu'à ce que la masse ait pris une teinte violet foncé. Avec un peu d'habitude, on peut chauffer à la flamme du gaz; il est plus sûr pourtant de plonger le verre dans un bain d'huile dont on élève la température à 250 ou 270 degrés. Lorsque la couleur n'augmente plus en intensité et qu'un échantillon de la masse se dissout dans l'eau

avec une coloration violette; on traite le tout par l'eau et l'on précipite la solution violette par l'addition d'un acide. L'alizarine se sépare en flocons, qui paraissent souvent colorés en jaune brun, quelquefois en brun foncé. Après l'avoir lavée, on la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool, ou mieux par sublimation. Cette dernière opération doit s'effectuer selon les indications de M. Schützenberger. On place la matière sèche (1 gramme tout au plus) dans un creuset de porcelaine haut de 5 à 6 centimètres; on le couvre d'un disque de papier à filtre, et, après avoir posé le couvercle, on le place sur un bain de sable qu'on chauffe assez pour que la couche de sable qui touche le creuset atteigne 250 à 280 degrés. On obtient ainsi l'alizarine artificielle sous forme d'aiguilles orangées souvent pennées et semblables aux cristaux d'alizarine naturelle. La couleur de ces cristaux est d'un rouge d'autant plus intense que la température de la sublimation a été plus élevée.

Ainsi obtenue, l'alizarine artificielle se dissout dans les alcalis avec une couleur violette, qui vire d'autant plus au bleu que la solution est plus alcaline. Avec les sels métalliques on obtient les mêmes précipités que ceux qui se forment avec l'alizarine naturelle dans les mêmes circonstances. Sur des étoffes mordancées à l'alumine ou au fer, elle produit les mêmes couleurs.

Les auteurs n'ont pas pu obtenir avec l'alizarine artificielle les cristaux renfermant 3 molécules d'eau. Au reste, il paraît, d'après les observations de M. Schützenberger, qu'ils ne se forment que dans des conditions particulières.

Oxydée par l'acide nitrique, l'alizarine artificielle donne, comme la naturelle, de l'acide phtalique fusible à 182 degrés, en formant l'anhydride caractéristique fusible à 129 degrés.

L'anthraquinone bichlorée, fondue avec de la potasse, donne pareillement de l'alizarine. Il en est de même de l'anthraquinone monobromée, ainsi qu'on l'a établi plus haut. Les auteurs font remarquer que la synthèse de l'alizarine offre le premier exemple de la formation artificielle d'une matière colorante tirée du règne végétal. Ils expriment l'espoir que l'industrie tirera parti de cette découverte et que la fabrication de l'alizarine artificielle sera bientôt constituée sur de larges bases.

PURPURINE,

$$C^{14}H^{5}(OH)^{3}(O^{2})''.$$

L'histoire de la purpurine est intimément liée à celle de l'alizarine. Après en avoir rappelé les principaux traits, les auteurs établissent que les analyses de MM. Schützenberger et Schiffert s'accordent très-bien avec la formule $C^{14}H^{8}O^{5}$ déjà proposée par M. Strecker. Le fait de la réduction de la purpurine en anthracène, par la poudre de zinc, confirme cette formule.

Comme l'alizarine, la purpurine doit être envisagée comme une quinone : elle constitue l'oxyalizarine ou la trioxyanthraquinone.

PSEUDOPURPURINE,

$$C^{14}H^{4}(OH)^{4}(O^{2})''.$$

MM. Schützenberger et Schiffert ont extrait de la purpurine du commerce un produit auquel ils ont donné le nom de *pseudopurpurine*. Les auteurs envisagent ce corps comme la dioxyalizarine ou comme la tétroxyanthraquinone. Citant les analyses de MM. Schützenberger et Schiffert, ils font voir qu'elles s'accordent convenablement avec la nouvelle formule.

ACIDES CHRYSOPHANIQUE ET CHRYSAMMIQUE.

Acide chrysophanique. — L'acide chrysophanique de M. Rochleder est un dérivé de l'anthracène. MM. Graebe et Liebermann l'ont prouvé en réduisant cet acide en anthracène à l'aide de la poudre de zinc, selon le procédé qui a été décrit pour l'anthraquinone (p. 298). La molécule renferme donc 14 atomes de carbone, et, pour représenter sa composition, on peut hésiter entre les formules $C^{14}H^{10}O^{4}$ et $C^{14}H^{8}O^{4}$. La première est celle de Gerhardt. Elle ferait envisager l'acide chrysophanique comme le tétroxyanthracène, $C^{14}H^{6}(OH)^{4}$, supposition qui paraît peu vraisemblable aux auteurs. Par ses propriétées physiques et chimiques, l'acide chrysophanique se rapproche des quinones : il doit donc posséder une constitution analogue à celle de l'alizarine. Par l'action des agents réducteurs, il se convertit en une

substance incolore, qui s'oxyde de nouveau à l'air en se colorant. L'action du chlorure de benzoyle et du chlorure d'acétyle sur l'acide chrysophanique démontre que ce corps ne renferme que 2 atomes d'hydrogène à l'état d'oxhydryle. Tout cela paraît indiquer que la composition de l'acide chrysophanique est exprimée par la formule $C^{14}H^8O^4$. Mais, d'un autre côté, l'acide chrysophanique se convertit en acide chrysammique par l'action de l'acide nitrique. Or l'acide chrysammique est un dérivé de l'anthraquinone renfermant $C^{14}H^2(AzO^2)^4(OH)^2(O^2)''$.

Acide chrysammique, $C^{14}H^4Az^4O^{12}$. — Cet acide, que Braconnot a obtenu le premier en oxydant l'aloès par l'acide nitrique, se forme aussi par l'action du même acide sur l'acide chrysophanique. Il est donc un dérivé de l'anthracène, et l'on peut l'envisager comme la tétranitrodioxyanthraquinone, $C^{14}H^2(AzO^2)^4(OH)^2(O^2)''$.

Les 2 atomes d'hydrogène des oxhydryles peuvent être remplacés facilement par des métaux. On obtient ainsi les sels qui ont été étudiés par MM. Schunck, Mulder, Stenhouse, Müller, et qui présentent la composition représentée par la formule $C^{14}H^2(AzO^2)^4(OM)^2(O^2)''$. Lorsqu'on traite l'acide chrysammique par l'ammoniaque, il se forme un produit que l'on a désigné sous le nom de *chrysammide*. La nouvelle formule de l'acide chrysammique conduit à envisager ce corps comme le sel ammoniacal d'un acide chrysammidique : il prendrait naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^2(AzO^2)^4\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\ OH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide chrysammique.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{14}H^2(AzO^2)^4\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\ H^2Az\\ O\text{-}AzH^4\end{matrix}\right.}_{\text{Chrysammidate d'ammonium.}} + H^2O.$$

Lorsqu'on traite la chrysammide par les acides concentrés, on régénère l'acide chrysammique, mais lorsqu'on le décompose par un acide faible, on met en liberté un corps qui renferme plus d'azote que l'acide chrysammique et qui n'est autre que l'acide chrysammidique.

Hydrochrysammide, $C^{14}H^2(AzH^2)^3(AzO^2)(OH)^2(O^2)''$. — C'est un produit de réduction de l'acide chrysammique. La formule

proposée par les auteurs s'accorde parfaitement avec les analyses de M. Schunck. L'équation suivante exprime le mode de formation de ce produit amidé :

$$C^{14}H^{2}(AzO^{2})^{4}(OH)^{2}(O^{2})'' + 18H$$
$$= C^{14}H^{2}(AzH^{2})^{3}(AzO^{2})(OH)^{2}(O^{2})'' + 6H^{2}O.$$

Lorsque l'on soumet l'hydrochrysammide à une hydrogénation plus complète, ce n'est pas le quatrième groupe AzO^{2} qui est réduit; mais l'hydrogène se fixant sur le couple $(O^{2})''$ le convertit en deux oxhydryles, et il se forme ainsi une hydroquinone, qui n'est autre que le triamidonitrotétroxyanthracène,

$$C^{14}H^{2}(AzH^{2})^{3}(AzO^{2}(OH)^{4}.$$

CONSTITUTION DE L'ANTHRACÈNE ET DE SES DÉRIVÉS.

Les auteurs admettent que l'anthracène est formé de trois anneaux benziques, la naphtaline étant formée de deux anneaux benziques (Erlenmeyer). Prenant pour point de départ la formule graphique par laquelle M. Kekulé représente la constitution de la benzine, ils donnent à celle de l'anthracène la constitution suivante :

```
                          HC — CH               HC — CH
                          //    \\              //    \\
                        HC        CH          HC        CH
                          \      /              \      /
  HC — CH                  C == C                C == C
  //    \\                /      \              /      \
HC        CH            HC        CH          HC        C — CH
  \      /                \\    //              \\    //     \\
  HC == CH                HC — CH               HC — C         CH
                                                      \       /
                                                      HC == CH

 Benzine.               Naphtaline.            Anthracène.
```

Ils appuient cette manière d'exprimer la constitution de l'anthracène sur les considérations suivantes :

1° En chauffant du chlorure de benzyle avec de l'eau à 180 degrés, M. Limpricht a obtenu de l'anthracène et du diben-

zyle. La formation de l'anthracène est exprimée par l'équation suivante :

$$2C^6H^5\text{-}CH^2Cl = C^{14}H^{10} + 2HCl + H^2.$$

L'hydrogène, au lieu de se dégager, se porte sur le chlore de deux autres molécules de chlorure de benzyle qu'il convertit en dibenzyle. On pourrait admettre, d'après cette réaction, que l'anthracène est du diphényle-acétylène, c'est-à-dire de l'acétylène dans lequel les 2 atomes d'hydrogène seraient remplacés par deux groupes phényliques, $(C^6H^5)C \equiv C(C^6H^5)$. Il n'en est pas ainsi, car, dans cette hypothèse, l'anthracène devrait fournir par l'oxydation non pas de l'acide phtalique, mais de l'acide benzoïque ou un acide benzoïque substitué. On peut admettre que, dans la synthèse de M. Limpricht, les deux chaînes latérales perdent chacune HCl, que les deux noyaux benziques perdent chacun H et que l'anthracène se forme, par conséquent, de la manière suivante :

```
              HC — CH
             //Chlorure\\
          HC      de      CH                    HC — CH
             \  benzyle. /                     //     \\
              C = C(H)                       HC         CH
             /                                 \       /
    (ClH)HC                  donnent             C = C            + 2HCl + H²
                                                /     \
             (H)C — CH                        HC  Anthra-  C — CH
             //Chlorure\\                       \\ cène.  //     \\
   (ClH)HC-C       de      CH                    HC — C           CH
             \  benzyle. /                              \        /
              HC = CH                                    HC = CH
```

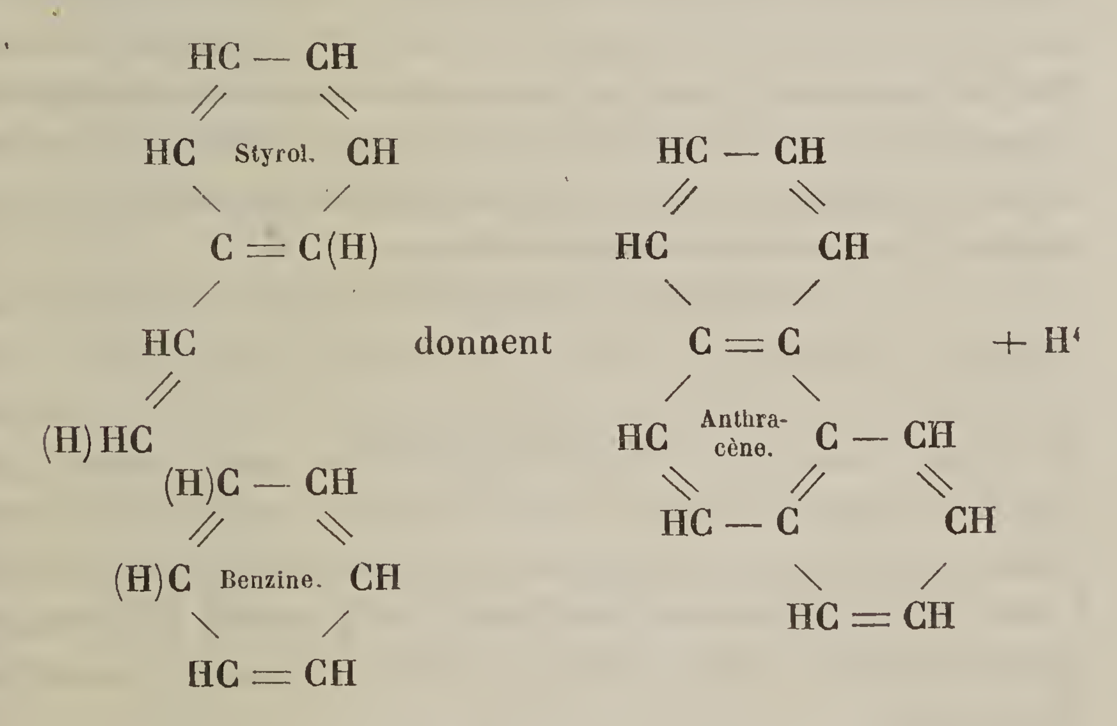
Les atomes de carbone qui perdent soit (HCl) soit (H) se soudent entre eux de telle façon qu'il en résulte trois noyaux benziques, comme le fait voir la formule graphique.

On pourrait aussi exprimer la synthèse de l'anthracène par le chlorure de benzyle, en admettant que les deux noyaux benziques du chlorure se soudent, par une seule atomicité, par l'intermédiaire des atomes de carbone qui constituent les chaînes méthyliques, et que ceux-ci se souderaient encore entre eux.

La formule suivante indiquerait, d'après cela, la constitution de l'anthracène :

```
      HC — CH
     //      \\
   HC          CH
     \        /
       C == C
       |    |
      HC — CH
       |    |
       C == C
     /        \
   HC          CH
     \\      //
      HC — CH
```

Toutefois, les auteurs préfèrent la formule graphique donnée plus haut, par la raison qu'elle exprime mieux les relations qui existent entre la benzine, la naphtaline et l'anthracène, et que, en second lieu, elle permet d'interpréter d'une manière très-naturelle la synthèse de l'anthracène par le styrol et la benzine (Berthelot) :



2° L'hypothèse énoncée plus haut sur la constitution de l'anthracène trouve un point d'appui dans la comparaison des propriétés physiques de la benzine, de la naphtaline et de l'anthra-

cène. Ainsi que M. Fritzsche l'a fait remarquer dès 1857, ces corps forment une série particulière dont les termes diffèrent par C^4H^2. Entre leurs points d'ébullition, on constate une différence sensiblement constante :

	Points d'ébullition.	Différence.	Points de fusion.
C^6H^6.......	80°	»	6°
$C^{10}H^8$.......	216	136°	79°
$C^{14}H^{10}$......	360	144	213°

De même, dans leurs points de fusion et leur degré de solubilité, la benzine, la naphtaline et l'anthracène montrent le caractère d'une série ascendante.

3° La manière dont les trois carbures d'hydrogène se comportent avec les réactifs indique pareillement une constitution semblable. Aucun d'eux ne forme directement un acide renfermant un égal nombre d'atomes de carbone. Tous montrent une égale solidité dans l'agencement des atomes de carbone, qui ne sont entamés que difficilement. Enfin, comme produits caractéristiques de leur oxydation, ils fournissent tous des quinones.

Tous les atomes d'hydrogène de l'anthracène portent, comme ceux de la benzine et de la naphtaline, le caractère aromatique spécifique. Les combinaisons qui se forment par addition d'atomes d'hydrogène ou de brome, se comportent comme les dérivés correspondants de la benzine et de la naphtaline. On a donc toutes sortes de raisons de croire que l'anthracène est formé par trois anneaux benziques sans chaînes latérales.

S'il en est ainsi, il est permis de faire un pas en avant et de chercher à déterminer la structure atomique des produits de substitution de l'anthracène. L'alizarine fournit par l'oxydation de l'acide phtalique. Ce fait semble indiquer que le couple quinonique d'atomes d'oxygène $(O^2)''$ et les deux hydroxyles se sont placés dans l'anneau benzique moyen et dans un anneau extérieur, l'autre anneau extérieur renfermant les 4 atomes d'hydrogène qui passent dans l'acide phtalique. Si donc on écrit la formule de l'anthracène

$$C^{14}\left\{\begin{array}{l} H^4 \\ \overline{H^2}, \\ \overline{H^4} \end{array}\right.$$

celle de l'alizarine devient

$$(1)\quad C^{14}\left\{\begin{array}{l}H^4\\ \hline (O^2)''\\ \hline H^2(OH)^2\end{array}\right. \quad \text{ou} \quad (2)\quad C^{14}\left\{\begin{array}{l}H^4\\ \hline (OH)^2\\ \hline H^2(O^2)''\end{array}\right. .$$

La première formule paraît plus vraisemblable aux auteurs que la seconde, et, sans attacher à ces considérations plus d'importance qu'elles n'en méritent comme pures hypothèses, ils expriment l'opinion que, dans l'anthraquinone, dans l'alizarine par conséquent, les 2 atomes d'oxygène quinonique sont contenus dans l'anneau benzique moyen.

La benzine ne donne pas de quinone par l'oxydation directe. La naphtaline donne difficilement la naphtoquinone, l'anthracène facilement l'anthraquinone. Il semble donc qu'une plus grande accumulation d'atomes de carbone favorise la formation directe des quinones. Or, si l'on jette les yeux sur la formule graphique de l'anthracène (p. 305), on verra que, dans l'anneau moyen, les atomes d'hydrogène sont plus entourés d'atomes de carbone qu'ailleurs. De plus, la grande stabilité de l'anthraquinone semble pareillement indiquer cette position moyenne des atomes d'oxygène quinonique. En effet, si le couple $(O^2)''$ était placé à une extrémité, il semblerait que la molécule ainsi constituée donnerait prise plus facilement aux agents d'oxydation et se transformerait en un acide naphtalobicarbonique. Sous le bénéfice de ces observations, les auteurs expriment par les formules suivantes la constitution de quelques dérivés de l'anthracène :

$$C^{14}\left\{\begin{array}{l}H^4\\ \hline Br^2\\ \hline H^4\end{array}\right. \quad \text{anthracène dibromé;}$$

$$C^{14}\left\{\begin{array}{l}H^4\\ \hline Br^2\\ \hline H^4.Br^4\end{array}\right. \quad \text{tétrabromure d'anthracène dibromé;}$$

$$C^{14}\left\{\begin{array}{l}H^4\\ \hline Br^2\\ \hline H^2.Br^2\end{array}\right. \quad \text{anthracène tétrabromé;}$$

$$C^{14}\left\{\begin{array}{l}H^4\\ \overline{(O^2)''}\\ \overline{H^4}\end{array}\right.$$ anthraquinone;

$$C^{14}\left\{\begin{array}{l}H^4\\ \overline{(O^2)''}\\ \overline{H^2.(OH)^2}\end{array}\right.$$ alizarine.

Sur l'acide anthracène-carbonique; par MM. C. Graebe et C. Liebermann (¹).

M. Harnitz-Harnitzky avait annoncé qu'en faisant réagir le gaz phosgène sur la benzine, il se formait du chlorure de benzoyle. Cette assertion a été contestée par M. Berthelot. Les auteurs ont étudié l'action du phosgène liquide sur l'anthracène.

Lorsqu'on chauffe du phosgène liquide pendant douze heures à 100 degrés avec de l'anthracène dans des tubes scellés, il se forme de l'acide chlorhydrique, qui se dégage lorsqu'on ouvre le tube après l'avoir refroidi. L'excès de phosgène ayant été distillé au bain-marie, le contenu du tube est traité par une solution de soude qui le dissout en laissant une matière résineuse. L'addition d'un acide à la liqueur filtrée détermine la précipitation de flocons jaunes formés par des aiguilles feutrées. C'est un acide presque insoluble dans l'eau froide et qu'on peut faire cristalliser en le dissolvant dans l'eau bouillante, dans laquelle il est d'ailleurs peu soluble. L'alcool le laisse déposer en aiguilles soyeuses d'un jaune clair. La composition est exprimée par la formule $C^{14}H^9.CO^2H$. Il dérive donc de l'anthracène par la substitution d'un seul groupe carboxyle à 1 atome d'hydrogène. Le point de fusion du nouvel acide paraît être situé à 206 degrés. Mais, lorsqu'on le chauffe lentement au bain d'huile, en quantité un peu notable, on remarque qu'à 150 degrés déjà il commence à se dédoubler en anthracène et gaz carbonique. Lorsqu'on le chauffe brusquement ou avec de la chaux sodée, cette décomposition est complète. Ses sels l'éprouvent de la même manière. Ils sont solubles dans l'eau et

(¹) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*; 1869, n° 19.

dans l'alcool. Le sel d'argent, $C^{14}H^9.CO^2Ag$, apparaît sous le microscope en prismes d'un jaune clair.

Dissous dans l'acide acétique et oxydé par l'acide chromique, l'acide anthracène-carbonique donne de l'anthraquinone :

$$C^{14}H^9.CO^2H + O^3 = C^{14}H^8O^2 + H^2O + CO^2.$$

Synthèse de l'indol ; par MM. Baeyer et Emmerling [1].

On sait que l'indigo et ses dérivés donnent naissance à des produits de dédoublement nombreux, dont les uns renferment 6, les autres 7 atomes de carbone. Abstraction faite des acides picrique et nitrosalycilique, les produits de dédoublement peuvent être partagés en deux classes : les uns, comme l'aniline et l'essence d'amandes amères, renferment, dans la chaîne benzique, soit 1 atome d'azote, soit 1 atome de carbone; les autres, comme l'acide anthranilique, renferment dans la chaîne benzique à la fois 1 atome de carbone et 1 atome d'azote. Ces faits avaient conduit MM. Baeyer et Knop à attribuer à la substance mère de l'indigo, l'indol, la formule

$$C^6H^4 \begin{cases} -CH^2 \\ \quad | \\ \quad CH \\ \quad \| \\ -Az \end{cases}$$

qui interprête d'une manière satisfaisante les dédoublements dont il s'agit. Pour faire la synthèse de l'indol en partant de cette formule, il est nécessaire d'introduire dans la benzine une chaîne de 2 atomes de carbone unie à un atome d'azote. Ces conditions se trouvent réunies dans l'acide nitrocinnamique si l'on élimine l'oxygène du groupe nitrogéné et 1 molécule d'acide carbonique. Cette prévision théorique a été réalisée par l'expérience. En fondant l'acide nitrocinnamique avec dix fois son poids de potasse caustique et une certaine quantité de limaille de fer, il se forme de l'indol. La masse fondue, dissoute dans l'eau, cède à l'éther

---

(1) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*; 1869, n° 19, p. 679.

de l'indol et une petite quantité d'aniline. Ce dernier corps étant enlevé par l'acide chlorhydrique faible, l'indol reste avec ses propriétés caractéristiques. La réaction est évidemment la suivante :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{array}{l}-CH=CH-CO^2H\\ -AzO^2\end{array}}_{\text{Acide nitrocinnamique.}} - CO^2 - O^2 = \underbrace{C^6H^4\begin{array}{l}-CH\\ \quad\| \\ \;\;CH\\ \quad| \\ -AzH\end{array}}_{\text{Indol.}}$$

Cette formule de l'indol découle de la réaction elle-même. Les atomes d'hydrogène y sont distribués autrement que dans la formule précédemment donnée ; on voit que la chaîne cinnamique CH = CH persiste dans l'indol. Il n'est pas probable, en effet, qu'elle subisse une altération à la température relativement basse où s'opère la réaction. Quoi qu'il en soit, on peut aussi obtenir de l'indol en fondant, avec de la potasse et du peroxyde de plomb, l'acide azocinnamique qui se forme par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide nitrocinnamique. Les auteurs font remarquer que le rendement en indol n'est pas très-considérable.

S'appuyant sur les idées qu'ils ont émises sur la constitution de l'indol, les auteurs expriment par les formules suivantes la constitution de l'isatine et de ses dérivés :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{array}{l}-C\diagdown\\ \quad\| \quad\; O\\ \;\;C\diagup\\ \quad| \\ -AzH\end{array}}_{\text{Isatine.}} \qquad \underbrace{C^6H^4\begin{array}{l}-C-OH\\ \quad\| \\ \;\;C-OH\\ \quad| \\ -Az-OH\end{array}}_{\text{Acide isatique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^4\begin{array}{l}-C-OH\\ \quad\| \\ \;\;C-OH\\ \quad| \\ -AzH\end{array}}_{\text{Dioxindol.}} \qquad \underbrace{C^6H^4\begin{array}{l}-C-OH\\ \quad\| \\ \;\;CH\\ \quad| \\ -AzH\end{array}}_{\text{Oxindol.}} \qquad \underbrace{C^6H^4\begin{array}{l}-CH\\ \quad\| \\ \;\;CH\\ \quad| \\ -AzH\end{array}}_{\text{Indol.}}$$

L'isatine apparait donc comme une quinone dont le dioxindol est l'hydroquinone. L'oxindol est une sorte de phénol.

Réduction de l'isatine en indigo; par MM. Baeyer et Emmerling [1].

Cette réduction réussit lorsqu'on soumet l'isatine à l'action du phosphore dissous dans le protochlorure de phosphore. La présence du chlorure d'acétyle favorise cette réaction. Les auteurs conseillent d'opérer comme il suit. A de l'isatine finement pulvérisée on ajoute 50 fois son poids d'un mélange de parties égales de protochlorure, de phosphore et de chlorure d'acétyle, et une petite quantité de phosphore. On chauffe le tout de 75 à 80 degrés, dans des tubes scellés. On verse la liqueur verte, ainsi obtenue, dans une grande quantité d'eau ; on filtre la solution et on l'abandonne pendant deux heures à l'air, dans une capsule. Elle se colore peu à peu en bleu et laisse déposer un précipité bleu grenu. Cette poudre, séparée par le filtre de l'eau mère jaune, puis épuisée par l'alcool qui lui enlève une matière rouge, présente toutes les propriétés de l'indigo. On en obtient de 10 à 20 pour 100 du poids de l'isatine employée.

La matière colorante rouge qu'on vient de mentionner est très-analogue à l'indigo; mais elle se sublime plus facilement en aiguilles fines et rouges, qui se dissolvent dans l'acide sulfurique, cette solution donnant avec l'eau une liqueur d'un rouge pur. Elle est insoluble dans l'eau et se dissout un peu dans l'alcool, avec une couleur rouge intense. Cette matière colorante rouge n'a rien de commun avec le rouge d'indigo. Les auteurs la nomment indopurpurine, par la raison qu'elle présente avec le bleu d'indigo les mêmes relations que la purpurine avec l'alizarine.

C'est un fait digne de remarque que la solution verte dont il a été question plus haut se comporte exactement comme se comporte, d'après M. Schunck, la solution d'indican additionnée d'un acide. Celle-ci se colore d'abord en bleu lorsqu'on la chauffe, la coloration passe ensuite au rouge en même temps qu'il se dépose des flocons pourprés. Ces flocons cèdent à l'alcool une matière rouge, l'indirubine, et de l'indigo pur. Il paraît, d'après cela, que dans l'indigofère la matière colorante est unie avec une substance sucrée, formant une combinaison analogue à celle que le produit

---

(1) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin;* 1870, n° 10, p. 514.

de la réduction de l'isatine forme avec l'acide acétique ou l'acide phosphoreux.

Les auteurs ont constaté en outre que le dioxindol donne de l'indigo lorsqu'on le chauffe avec le chlorure d'acétyle, avec le chlorure de phosphore et le phosphore. De fait, il suffit d'enlever au dioxindol les éléments de l'eau pour obtenir un corps de la composition de l'indigo. Toutefois, le produit de la déshydratation du dioxindol est isomérique, d'après M. Knop, et non identique avec l'indine de Laurent.

Les expériences qui viennent d'être décrites font faire un grand pas à la synthèse de l'indigo. Elle serait accomplie si l'on parvenait à convertir l'indol en isatine, car l'indol lui-même peut être obtenu avec l'acide cinnamique, et même, quoiqu'en très-petite quantité, avec la binitronaphtaline.

Quant à la constitution de l'isatine, on peut admettre, en raison de la facilité avec laquelle l'oxygène est enlevé par le phosphore, que cet oxygène y est contenu sous une forme analogue à celle où il se trouve dans la quinone.

En terminant, les auteurs ajoutent une remarque sur les relations qui existent entre l'indol et le pyrrhol. D'après les recherches de M. V. Meyer, il paraît certain que les combinaisons de la métasérie, à laquelle appartient l'acide salicylique, sont caractérisés par la position 1, 2. D'après cette donnée, on peut construire la formule de l'indol donnée ci-dessous; elle renferme un anneau benzique uni à un anneau latéral; si, supprimant la chaîne benzique, on complète par 2 atomes d'hydrogène les affinités par lesquelles les deux anneaux étaient rivés, on a la formule du pyrrol :

```
      H      H                H                  H       H
   // C  \  / C                C                 // C  \  / C \\
HC        C       \\      /         \\       HC          C        CH
|         ||        CH   HC           CH     |           ||        |
HC        C      /        \\        /        HC          C        CH
   \\  C  /  \ Az              C — Az            \\  C  /  \  C  //
       H        H              H    H                H         H
      Indol.                  Pyrrol.               Naphtaline.
```

Cette formule du pyrrol, d'ailleurs confirmée par les propriétés de ce corps, est facile à mettre en harmonie avec celles des dérivés oxygénés de l'acide pyromucique, si l'on remplace par de l'oxygène le groupe AzH :

```
       H                  H                   H
       C                  C                   C
     /   \\             //   \              /   \\
  HC        C        HC        CH        HC        C — CO OH
    \\     /           \\     /            \\     /
     HC — Az            HC — O              HC — O
           H
```

$$\underbrace{}_{\text{Pyrrol.}} \qquad \underbrace{}_{\text{Tétraphénol de M. Limpricht.}} \qquad \underbrace{}_{\text{Acide pyromucique.}}$$

Transformation de l'urée en éther carbamique;
par M. Hans Bunte (¹).

L'auteur a réussi à transformer l'urée en éther carbamique (uréthane), en faisant réagir l'alcool sur le nitrate d'urée à la température de 120 ou 130 degrés. 8 grammes de nitrate d'urée ont été chauffés pendant quelques heures à cette température, avec de l'alcool en excès. Le tube ayant été ouvert après le refroidissement, le contenu presque entièrement solidifié a été dissous dans l'eau, et la solution a été agitée avec de l'éther. Celui-ci a dissous de l'uréthane, qui a été obtenue à l'état de pureté et analysée. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{AzO^3H, CO \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.}_{\text{Nitrate d'urée.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{AzH^4AzO^3}_{\text{Nitrate d'ammoniaque.}} + \underbrace{CO \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right.}_{\text{Uréthane.}}$$

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 181 (nouvelle série, t. LXXV); août 1869.

Sur la nature chimique du chloral hydraté; par M. V. Meyer [1].

La constitution de l'hydrate de chloral peut être exprimée par la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Ce corps serait donc une des rares combinaisons dans lesquelles deux groupes oxhydryles sont unis au même atome de carbone. La propylphycite et quelques dérivés des acides glyoxylique et mésoxalique présentent la même particularité. L'auteur a essayé inutilement de préparer le diacétate correspondant au dihydrate qui vient d'être mentionné. Lorsque l'on traite le dihydrate (chloral hydraté) par le chlorure d'acétyle, il se dégage des torrents de gaz chlorhydrique. La réaction terminée, si l'on ajoute de l'eau il se sépare un corps oléagineux dont la composition est représentée par la formule $C^4H^4Cl^4O^2$. Convenablement purifié, ce corps possède une densité de 1,4761 à 17 degrés. Il bout à 185 degrés (non corrigé). Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^2H^4Cl^3OH^2O}_{\text{Chloral hydraté.}} + \underbrace{2C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = HCl + C^2H^3O.OH + C^4H^4Cl^4O^2.$$

La constitution de ce corps peut être exprimée par la formule

$$\begin{matrix} Cl^3 \\ | \\ C \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \\ (O.C^2H^3O) \end{matrix} \right.$$

Il est l'analogue du corps que M. Maxwell Simpson a obtenu en chauffant le chlorure d'acétyle avec l'aldéhyde.

---

[1] *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*; 1870, n° 10, p. 445.

Sur les urées condensées; par M. H. Schiff [1].

Lorsqu'on soumet l'urée à l'action des aldéhydes, l'oxygène de ces dernières forme de l'eau avec 2 atomes d'hydrogène de l'urée. Dans la plupart des cas, ces 2 atomes d'hydrogène sont enlevés à 2 molécules d'urée différentes qui sont alors soudées l'une à l'autre par le reste diatomique de l'aldéhyde désoxygénée. Il se forme ainsi une *diuréide;* mais des urées plus *condensées* peuvent prendre naissance par l'action de plusieurs molécules d'aldéhyde sur plusieurs molécules d'urée. La constitution de ces urées condensées peut être exprimée par la formule générale

$$x\mathrm{CH^4Az^2O} + (x-1)\mathrm{C^nH^mO} - (x-1)\mathrm{H^2O}.$$

Elles prennent naissance par l'action des aldéhydes sur l'urée sèche ou sur une solution d'urée. Dans ce dernier cas, il se forme principalement des diuréides. Avec l'urée pulvérisée on obtient des triuréides. Lorsque ces urées condensées sont traitées à chaud par un excès d'aldéhyde, il se forme des tétruréides et des hexuréides, dans lesquelles, on le comprend, il est possible d'introduire deux résidus différents d'aldéhydes.

Nous ne pourrons communiquer que les principaux résultats obtenus par l'auteur, renvoyant pour plus de détails au Mémoire original.

OEnanthodiuréide. — Lorsqu'on mêle une solution alcoolique concentrée d'urée avec de l'œnanthol, la liqueur laisse déposer, au bout de quelque temps, quelquefois immédiatement, des cristaux d'œnanthodiuréide. La même combinaison se forme, mais plus difficilement, par l'action d'une solution aqueuse d'urée sur l'œnanthol. Les cristaux obtenus dans ce dernier cas sont mieux définis. On les purifie par un lavage à l'éther. Le corps ainsi obtenu renferme

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\left\{\begin{matrix}\mathrm{AzH^2}\\ \mathrm{AzH}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{CO}\left\{\begin{matrix}\mathrm{AzH}\\ \mathrm{AzH^2}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}\mathrm{C^7H^{14}}$$

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 186 (nouvelle série, t. LXXV); août 1869.

L'œnanthodiuréide cristallise en petites aiguilles blanches, à peine solubles dans l'eau et dans l'éther, un peu solubles dans l'alcool. Par une longue ébullition avec l'eau, elle se dédouble en urée et en œnanthol, ou plus facilement par l'ébullition avec les acides. Elle fond à 166 degrés, en se décomposant sensiblement. A une température plus élevée, elle dégage de l'ammoniaque en abondance et laisse de l'acide cyanurique et de l'hydrœnthamide, dont une partie subit une décomposition secondaire :

$$3\,C^9H^{20}Az^4O^2 = 2\,C^3H^3Az^3O^3 + 4\,AzH^3 + \underbrace{Az^2(C^7H^{14})^3}_{\text{Hydrœnanthamide.}}$$

Diœnanthotriuréide. — Ce corps se forme lorsque l'on verse de l'œnanthol sur des cristaux d'urée, ou mieux lorsque l'on triture ces cristaux avec de petites quantités d'œnanthol. On remarque une élévation de la température, et il se forme une masse pâteuse qu'on épuise successivement par l'éther et par l'eau. Il reste une poudre cristalline d'un blanc de neige, qui est la diœnanthol-triuréide,

$$\begin{array}{ll} CO \left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH \end{array}\right. & \\ & \left.\begin{array}{l} \\ \end{array}\right\} C^7H^{14} \\ CO \left\{\begin{array}{l} AzH \\ AzH \end{array}\right. & \\ & \left.\begin{array}{l} \\ \end{array}\right\} C^7H^{14} \\ CO \left\{\begin{array}{l} AzH \\ AzH^2 \end{array}\right. & \end{array}$$

Ce corps fond à 162 degrés en se décomposant partiellement. A une température plus élevée, il dégage de l'ammoniaque en abondance et se décompose en laissant de l'acide cyanurique et de l'hydrœnanthamide.

$$\textit{Benzodiuréide},\ C^9H^{12}Az^4O^2 = \begin{array}{l} CO \left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH \end{array}\right. \\ CO \left\{\begin{array}{l} AzH \\ AzH^2 \end{array}\right. \end{array} \Bigg\} C^7H^6.$$

Lorsque l'on ajoute de l'essence d'amandes amères à une solution alcoolique concentrée d'urée, le tout se prend, au bout de quelque temps, en une masse transparente qui ressemble à de l'albu-

mine coagulée; avec une solution un peu étendue, on obtient de petites aiguilles feutrées. Purifié par des lavages à l'eau et à l'éther, ce corps forme une poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool, fusible à 195 degrés. Au-dessus de cette température, il se décompose en acide cyanhydrique, ammoniaque et hydrobenzamide.

La *dibenzotriuréide*, $C^{17}H^{20}Az^6O^3$, prend naissance lorsqu'on chauffe une solution concentrée d'urée avec de l'essence d'amandes amères, ou qu'on chauffe directement ce dernier corps avec un excès d'urée. C'est une poudre blanche légère qui se comporte comme la diuréide.

En chauffant ce dernier composé avec de l'essence d'amandes amères, il y a de nouveau élimination d'eau et il se forme de la *tribenzotétruréide*, $C^{25}H^{28}Az^8O^4$, combinaison fusible vers 240 degrés. Une telle combinaison a été décrite, en 1850, par Laurent et Gerhardt.

Après avoir mentionné la nitrobenzodiuréide obtenue par l'action de la nitrobenzoaldéhyde, $C^7H^5(AzO^2)O$, sur une solution alcoolique d'urée, l'auteur passe à la description des œnanthobenzuréides. En chauffant l'œnanthodiuréide avec de l'aldéhyde benzoïque, il a obtenu la *benzo-diœnanthotétruréide*,

$$\begin{array}{lll}
\mathrm{CO}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{AzH^2}\\ \mathrm{AzH}\end{array}\right. & & \\
 & \left.\begin{array}{l}\mathrm{AzH}\\ \mathrm{AzH}\end{array}\right\} & \mathrm{C^7H^{14}} \\
\mathrm{CO}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{AzH}\\ \mathrm{AzH}\end{array}\right. & & \\
 & \left.\begin{array}{l}\mathrm{AzH}\\ \mathrm{AzH}\end{array}\right\} & \mathrm{C^7H^6} \\
\mathrm{CO}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{AzH}\\ \mathrm{AzH}\end{array}\right. & & \\
 & \left.\begin{array}{l}\mathrm{AzH}\\ \mathrm{AzH}\end{array}\right\} & \mathrm{C^7H^{14}} \\
\mathrm{CO}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{AzH}\\ \mathrm{AzH^2}\end{array}\right. & &
\end{array}$$

combinaison insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Nous renvoyons au Mémoire de l'auteur pour la description de l'*anisuréide*,

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO.Az^2H^3}\\ \mathrm{CO.Az^2H^3}\end{array}\right\}\mathrm{C^8H^8O},$$

de la *salicyldiuréide*,

$$\left.\begin{matrix} CO.Az^2H^3 \\ CO.Az^2H^3 \end{matrix}\right\} HC.C^6H^4.OH + H^2O,$$

de l'*acryldiuréide*,

$$\left.\begin{matrix} CO.Az^2H^3 \\ CO.Az^2H^3 \end{matrix}\right\} C^3H^4.$$

Éthylidène-urée. — M. Volhard a décrit une urée éthylénique,

$$\left.\begin{matrix} CO.Az^2H^3 \\ CO.Az^2H^3 \end{matrix}\right\} C^2H^4,$$

produit de la transformation du cyanate d'éthylène-diamine. Ce corps appartient à la classe des urées composées et n'est pas l'analogue des combinaisons décrites dans ce Mémoire. On obtient une combinaison de cet ordre en faisant réagir l'aldéhyde sur l'urée. Pour cela, on ajoute de l'urée à de l'alcool additionné de son volume d'aldéhyde. Elle s'y dissout aisément avec dégagement de chaleur, et l'on obtient une solution épaisse qui se trouble au bout de quelques heures et laisse déposer des aiguilles fines. Du jour au lendemain, le tout est pris en une bouillie cristalline, qu'on lave à l'alcool et à l'éther. Il reste une poudre blanche, analogue à la magnésie, dont la composition répond parfaitement à celle de l'éthylidène-urée,

$$CO\left\{\begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix}\right\} CH.CH^3 = C^3H^6Az^2O.$$

Ce corps est presque insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool. Par l'action des acides un peu concentrés, il se dédouble en ses composants; l'acide nitrique en précipite immédiatement du nitrate d'urée. Chauffé avec de l'aniline, il donne de l'urée et de la diéthylidène-diphénamine :

$$2(Az^2H^2.CO.C^2H^4) + 2C^6H^5.AzH^2$$
$$= 2CH^4Az^2O + Az^2(C^2H^4)^2.(C^6H^5)^2.$$

L'éthylidène-urée fond à 154 degrés et commence à se décomposer à 160 degrés. Entre 160 et 180 degrés, il se dégage de l'am-

moniaque, et il reste une masse brune vitreuse. L'eau extrait de cette dernière un corps basique et laisse une substance qui paraît être de l'ammélide.

En faisant réagir sur une solution aqueuse assez concentrée d'urée de l'aldéhyde dichlorée (produit accessoire de la préparation du chloral), on obtient un liquide épais oléagineux, qui se prend en une masse de petites aiguilles, lorsqu'on l'agite, au bout de deux jours. La substance ainsi formée est la dichloréthylidène-urée,

$$Az^2H^2.CO.C^2H^2Cl^2.$$

Elle cristallise en aiguilles. Chauffée, elle se décompose en noircissant, avec formation d'eau, de chlorure de cyanogène et de sels ammoniacaux.

L'auteur rapproche des corps qu'il décrit sous le nom d'*urées condensées :*

1° L'acide trigénique qui se forme par l'action de l'aldéhyde sur l'acide cyanique,

$$\underbrace{3\,Az\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Acide cyanique.}} + C^2H^4O = \left.\begin{matrix}Az\left\{\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right.\\Az\left\{\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right.\\Az\left\{\begin{matrix}H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} C^2H^4 + CO.O$$

2° Un corps que M. Knop a obtenu en faisant réagir l'aldéhyde sur la cyanamide, et dont l'auteur représente la constitution par la formule

$$\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}Az.C^2H^4.OH\\Az\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}Az\\AzH\end{matrix}\right.\end{matrix}\quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}C^2H^4\\\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}C^2H^4\end{matrix}$$

3° Les corps que MM. A. et H. Strecker ont obtenus en faisant réagir l'acide prussique sur l'aldéhyde-ammoniaque et le valéral-ammoniaque.

4° Un composé cristallable, $C^6H^{10}Az^4O^4$, que MM. Berthelot et

Péan de Saint-Gilles ont obtenu en faisant réagir le cyanogène sur l'aldéhyde aqueuse. Ce corps est une oxamide condensée et peut être considéré comme l'éthylidène-dionamide,

$$\begin{matrix} C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH \end{matrix} \right. \\ C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} AzH \\ AzH^2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} C^2H^4$$

La formation de ce corps explique la transformation rapide du cyanogène en oxamide en présence de l'eau et de l'aldéhyde.

SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES PRODUITES PAR LA LUMIÈRE SOLAIRE;

Par M. MORREN.

Dans les derniers mois de l'année dernière, M. Tyndall a publié sur les réactions de la lumière un travail d'un extrême intérêt. Ses découvertes ont livré aux physiciens et aux chimistes un moyen nouveau de synthèse et d'analyse, sur lequel il appelle l'attention et les recherches de tous.

J'obéis aujourd'hui à ce scientifique appel. J'ai répété, avec un soin scrupuleux et attentif, toutes les expériences que ces publications indiquent, et je les ai trouvées toutes aussi exactes que parfaitement décrites. Souvent j'ai partagé l'admiration qu'elles ont inspirée. De plus, elles sont relatives à des opérations moléculaires, à des réactions atomiques, où l'on semble presque surprendre la nature dans ses plus mystérieuses opérations; elles ont donc, sous ce dernier point de vue, un intérêt d'actualité dont il est inutile de faire ressortir l'importance.

Les molécules des corps, lorsqu'elles apparaissent à l'état solide, en quittant l'état gazeux, sont, dans ces expériences, éclairées avec une extrême puissance sous l'œil de l'observateur, qui est placé dans une obscurité profonde; celui-ci, dès lors, possédant une très-grande puissance d'aperçu et de pénétration, suit très-aisément ces mouvements atomiques, en présence desquels M. Tyndall et tous ceux qui sont avides d'étudier les secrets de la constitution des corps éprouvent une vive curiosité.

M. Tyndall, dans le climat brumeux de la Grande-Bretagne, a été obligé d'employer surtout et presque exclusivement la lumière électrique, qu'il a fait agir principalement sur les corps organiques volatils.

J'ai cru devoir suivre une marche et une direction toutes différentes.

Placé dans une situation très-favorable sous le rapport de la lumière, en Provence, où pendant des mois entiers le ciel d'une pureté sans égale n'a pas un seul nuage, j'ai voulu et j'ai pu ne recourir qu'à la seule lumière solaire et me borner aux seules conditions lumineuses que l'atmosphère présente; de plus, j'ai voulu mettre une recherche extrême à éviter l'emploi des corps organiques. Leurs molécules si complexes, et dès lors si mobiles, si facilement décomposables sous l'action des forces multiples qui les sollicitent, donnent lieu à la formation d'une foule de composés qu'il eût été difficile pour moi de demêler et de saisir. J'ai préféré les corps inorganiques et les corps même les plus simples de la chimie minérale. Leurs réactions moléculaires sont plus faciles à contrôler, et dès lors plus facilement abordables pour le physicien qui cherchait des réponses nettes et précises.

Dans cette première exposition, je suivrai pas à pas l'ordre qui, sans idées préconçues et systématiques, a guidé mes expériences successives : c'est pour ainsi dire un voyage dans un pays nouveau; on verra mieux ainsi mes déceptions, les difficultés survenues sur la route, les nécessités qui m'ont obligé à des modifications d'appareils et le but que je me proposais d'atteindre.

Au début j'ai employé des appareils d'expériences entièrement semblables à celui de M. Tyndall. J'ai d'abord pris un tube en cristal de 8 à 9 centimètres de diamètre, de 1 mètre de longueur, ayant à ses deux extrémités deux larges anneaux ou douilles en laiton, lutés au mastic ordinaire, très-bien dressés dans les parties antérieures, contre lesquelles deux glaces planes très-transparentes, légèrement enduites d'un corps gras au pourtour, venaient s'appuyer. Ce tube formait un excellent appareil, qui possédait une fermeture hermétique sous l'action puissante du vide; deux

robinets en verre, lutés avec soin dans des douilles soudées à l'anneau en laiton, permettaient d'un côté de faire le vide et de l'autre d'introduire les gaz ou les vapeurs sur lesquels on voulait expérimenter. Une propreté, sinon absolue, du moins excessive, et des tubes parfaitement desséchés sont d'une extrême nécessité.

Lorsque la lumière pénètre dans le tube après sa condensation par une lentille, qui, dans les expériences de M. Tyndall, comme tout porte à le croire, n'était pas achromatique, il se forme, dans les appareils de M. Tyndall, comme dans les miens, deux cônes opposés par le sommet, ayant le premier, le *cône convergent*, un pourtour rouge-orangé, et le second, le *cône divergent*, un pourtour bleu-violâtre. J'insiste à dessein sur cette circonstance, parce que les molécules que l'on va voir apparaître, et qui ont souvent une couleur blanche, revêtiront et réfléchiront, en les traversant, la couleur des bandes de lumière qu'elles traversent.

Lorsque le tube est parfaitement vide, la lumière passe sans que l'on aperçoive les deux cônes de lumière ; le tube est optiquement vide, et aucune lumière n'est réfléchie vers l'œil ; mais dès qu'un gaz ou une vapeur de décomposition possible arrive, un précipité apparaît après un temps variable, suivant la facilité plus ou moins grande avec laquelle la lumière en effectue la décomposition. Dans bien des cas, ce précipité ou ce nuage est d'un bleu pur et d'une délicatesse sans égale ; il se montre d'abord au sommet des deux cônes, puis envahit le cône convergent, tant que ce précipité possède cette couleur bleue, légère ; la lumière qu'il envoie à l'œil est parfaitement polarisée pour un observateur qui reçoit le rayon réfléchi dans un plan perpendiculaire à l'axe des cônes, et qui n'étudie que les rayons qui sont dans ce plan. M. Tyndall a parfaitement décrit tout cela. Mais peu à peu, la densité du précipité augmente, sa couleur passe au blanc, elle est encore polarisée, et comme les parois du tube éclairées par les cônes réfléchissent elles-

mêmes une lumière polarisée, faisant ainsi l'effet d'un premier polariseur, la vapeur blanchâtre des cônes se conduit alors comme une lame mince polarisante, et, sous l'inspection du Nicol que tient l'observateur, elle revêt une magnifique couleur bleue lorsque les deux plans de polarisation sont perpendiculaires, comme le ferait une lame de sélénite au degré voulu d'épaisseur. A mesure que le précipité augmente, il passe à la couleur blanche complète, et toute polarisation disparaît. Aux débuts de l'expérience, lorsque le précipité ne paraissait pas encore, la lumière comme la chaleur traversaient le tube sans que rien ne les arrêtât; mais dès que le précipité blanchâtre apparaît, ces molécules solides réfléchissent la lumière et s'échauffent; elles échauffent alors le gaz où elles sont placées, surtout au sommet des cônes et contre la surface de la glace d'entrée; de là un mouvement, lent d'abord, qui amène, dans l'espace occupé par les cônes lumineux, de nouvelles parties non encore influencées par la lumière, par conséquent transparentes et dès lors noires, par suite de cette transparence même, qui viennent se mêler en ondulations capricieuses et souvent très-régulières des parties blanchâtres; de là les images les plus belles, les plus changeantes si vivement décrites par M. Tyndall. Les molécules précipitées augmentent de diamètre, et les cônes alors deviennent resplendissants par la teinte blanche qu'ils réfléchissent, et qui sur les bords du premier cône ont une belle teinte rouge-orangée, et sur ceux du second une vive teinte bleue. Si l'expérience est prolongée, il y a, pour certains corps, des points de réflexion particuliers où l'œil voit le cône revêtu d'une teinte rose très-marquée et très-belle. Tantôt cette direction fait 45 degrés avec l'axe du cône en partant de la base qui touche la glace d'entrée, tantôt cette direction fait un angle de $90^{\circ}+45^{\circ}$, et souvent la même substance présente cette même couleur à différents moments de l'expérience; il y a, comme dans l'arc-en-ciel, une ligne de

position et pour les molécules précipitées une position de rayons efficaces qui réclame une attention et des recherches spéciales.

Il est facile de reconnaître qu'il y a synthèse ou décomposition pour un ou plusieurs corps, lorsque, sous l'action de la lumière solaire concentrée, les nuages bleus, puis blancs, précédemment décrits viennent envahir les cônes.

Le premier corps dont j'ai tenté de reproduire la synthèse est le même corps que j'ai si souvent et si facilement reproduit par l'électricité, en faisant passer l'étincelle d'induction à travers un mélange gazeux formé de 5 parties d'oxygène, 2 d'azote et 3 d'acide sulfureux (1), $AzO^3\,2SO^3$. C'est le composé qui se forme dans les chambres de plomb lors de la préparation de l'acide sulfurique. J'ai soumis le mélange à l'action solaire, et de suite le composé s'est montré. Ce même mélange gazeux m'a permis de reconnaître, comme M. Tyndall, que les rayons spéciaux qui faisaient naître ces réactions n'étaient ni les rayons calorifiques qui précèdent le rouge du spectre, ni les rayons rouges et jaunes très-concentrés. J'ai employé pour cet objet les écrans les plus variés, le quartz enfumé, l'iode dissous dans le bisulfure de carbone, les verres rouges et orangés, et même les verres jaunes et verts. L'action produite avec ces deux derniers était insignifiante; cette action devient, au contraire, extrêmement vive avec des verres bleus et violets. Ce sont donc sous les chocs des oscillations des rayons chimiques, chocs plus multipliés dans un même temps, que ces réactions s'opèrent.

Après le corps $AzO^3\,2SO^3$, j'ai cherché à unir des corps plus rebelles, et pour cela je me suis adressé aux deux gaz qui forment l'ammoniaque. J'ai placé dans le tube de l'hydrogène et de l'azote purs et très-secs. Ma surprise fut excessive quand je vis le nuage blanc se former; cette fois, ce résultat très-inattendu, et que j'avais considéré comme

---

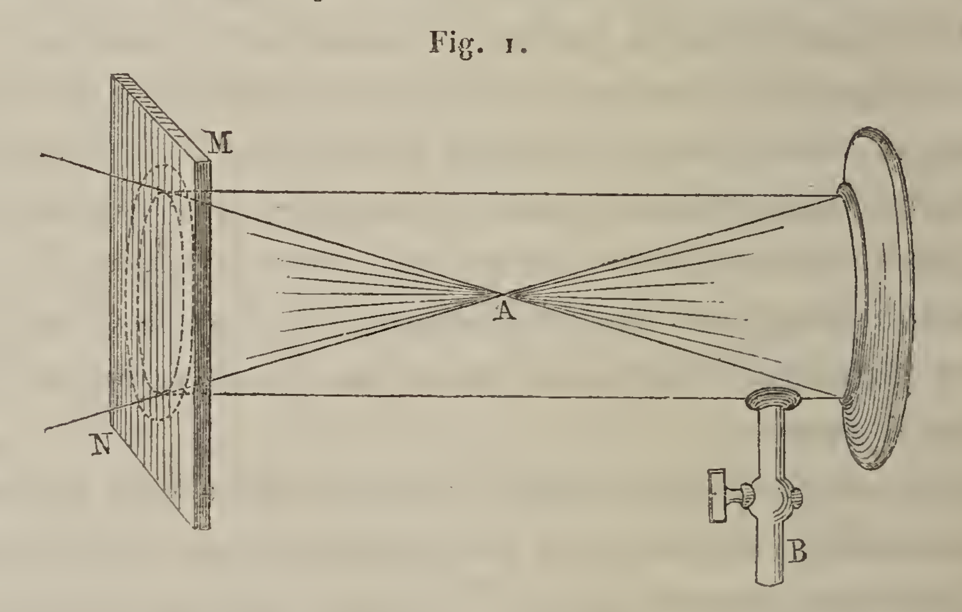
(1) Voyez *Annales de Physique et de Chimie*, 4e série, t. VI.

impossible, me mit dans la nécessité de serrer la question de plus près, et me fit recourir à des précautions extrêmes.

Dans les tubes à expérience, les deux douilles ou anneaux en laiton sont lutés avec le mastic résineux habituel. Mes premiers scrupules s'adressèrent à lui : ce mastic contenait peut-être encore quelque essence volatile, par exemple de la térébenthine, qui pouvait se dégager dans le tube sous l'action d'un vide énergique, et comme il suffit d'une très-petite quantité de matière pour produire un résultat appréciable, cette essence pouvait avoir causé le nuage inattendu. Il me fallait faire disparaître cette cause possible d'erreur et simplifier le plus possible l'appareil. Voici, après bien des essais ce qui fut arrêté.

Je pris une large éprouvette à pied, en cristal, longue de 25 à 30 centimètres, large de 8 à 9 centimètres de diamètre intérieur, contenant de 1200 à 2000 centimètres cubes. Le bord supérieur est évasé, rodé et dressé avec soin; la largeur de ce bord est d'environ 8 millimètres : on le lubréfie légèrement avec un peu de suif et d'huile fondus ensemble. Une glace plane MN (*fig.*1), très transparente, est placée sur

Fig. 1.



ce bord supérieur, appuyée assez vivement; puis, avec un fer chaud, on fait fondre soigneusement un peu de cire tout autour du contact. Au bas de l'éprouvette est une tubulure avec un robinet en verre très soigné. Voici, du reste, le dessin et la position horizontale de l'éprouvette : on a in-

diqué le cône de rayons lumineux pénétrant dans son intérieur. Le fond, ou pied de l'éprouvette, a été dressé et poli extérieurement pour éviter la trop grande réflexion de la lumière.

Le dessin n'a pas besoin de légende, et s'explique de lui-même. Le vide se maintient des mois entiers dans ces appareils; c'est par l'unique tube B qu'on fait le vide, et qu'on fait pénétrer les gaz et les vapeurs.

Je dois indiquer ici le procédé que j'ai suivi pour placer dans l'éprouvette le corps à étudier, surtout lorsqu'il est solide ou liquide et volatil. On met une parcelle de la substance dans un tube très-petit, très-fin et très-mince, qu'on ferme aux deux bouts; on fait le vide complétement, et l'on peut ensuite, quand cela est nécessaire, briser ce petit tube en morceaux par un léger choc ou une agitation suffisante donnée à l'éprouvette. Pour préparer et amener les gaz, j'emploie exclusivement des gazomètres à mercure: la cloche supérieure en cristal est divisée avec soin en parties d'égale capacité, qui permettent de mesurer avec exactitude le volume des gaz sur lesquels on opère. Enfin, comme machine pneumatique, je me suis servi exclusivement de l'aspirateur à mercure que j'ai décrit dans ces *Annales*. Ce sont les seuls appareils qui pouvaient me permettre une propreté absolue et ensuite me rendaient faciles, après la réaction lumineuse terminée, la reprise et l'étude, si je le désirais, du gaz resté dans l'éprouvette. Je pouvais aisément aussi en faire l'analyse; de plus, ils me permettaient avec facilité la mesure de la force élastique du gaz avant et après la réaction et la connaissance de la variation de volume du gaz employé.

J'ai ajouté à mon aspirateur à mercure deux parties importantes : j'ai placé à coté du manomètre à mercure un manomètre à acide sulfurique, parfaitement bouilli et débarrassé d'acide sulfureux. Ensuite l'air qui presse sur le mercure employé à faire le vide est entretenu constamment sec par son passage continuel sur de la chaux et du

chlorure de calcium : c'est toujours le même air qui va et vient, du ballon supérieur, dans un sac de caoutchouc, et qui passe et repasse sur les substances desséchantes.

Ce qui donne à ces expériences un caractère particulier, c'est l'élimination complète des véhicules gazeux chargés d'amener la vapeur du corps à étudier. Mes conditions d'expérimentation ont donc sous ce rapport différé de celles de M. Tyndall. Je dois reconnaître toutefois que les éprouvettes d'un volume très-restreint que j'ai employées ne prêtent pas autant au grandiose de l'expérience que les grands tubes présentés par M. Tyndall à son auditoire; mais ces éprouvettes avaient pour moi de très-grands avantages: leur montage, leur nettoyage et leur manipulation étaient d'une facilité et d'une promptitude extrêmes; de plus, l'aspirateur à mercure me permettait très-aisément de reconnaître, en faisant le vide, si le tube et les gaz employés étaient parfaitement secs : c'est souvent un point très-essentiel. Quant à la manière d'amener la lumière, voici ce qui a été fait : un large miroir, tantôt métallique, tantôt formé d'une belle glace étamée, recevait et rendait horizontale un faisceau solaire que concentrait une lentille de 22 centimètres de diamètre et de 40 centimètres de distance focale. La lentille et les rayons infléchis par elle sont dans une boîte, noircie à l'intérieur, d'où le cône lumineux sort pour entrer immédiatement dans l'éprouvette, en traversant la glace qui la ferme. Ainsi que l'indique la figure, le sommet des deux cônes convergents et divergents opposés est situé à peu près vers le milieu de l'éprouvette; on n'aperçoit du reste ceux-ci dans l'éprouvette que lorsque des modifications moléculaires apparaissent dans le corps gazeux enfermé. Il ne faut pas oublier que le pourtour de la surface des deux cônes est coloré par suite du non-achromatisme de la grande lentille de condensation.

Dans ces circonstances, et avec toutes les précautions que je viens d'indiquer, j'ai été profondément surpris de voir que lorsqu'on soumettait à l'action de la lumière un mé-

lange d'hydrogène et d'azote purs, et parfaitement secs, il se produisait le nuage de réaction. Les gaz avaient été desséchés en passant très-lentement à travers du verre en petits fragments calcinés avec soin et mouillés avec de l'acide sulfurique pur et très-concentré. Je voulus faire varier la nature du corps desséchant; j'employai successivement la potasse, le chlorure de calcium ou spongieux ou desséché : dans ces trois derniers cas, le nuage de réaction disparut, l'action de la lumière fut nulle.

Quel pouvait donc être le nuage blanc observé lorsque la substance desséchante était l'acide sulfurique, et quel corps cet acide pouvait-il apporter ? Évidemment ce ne pouvait être que le corps gazeux si habituellement dissous par l'acide sulfurique : ce ne pouvait être que de l'acide sulfureux, car — je l'avais précédemment et fréquemment observé — l'acide sulfurique est le dissolvant par excellence de l'acide sulfureux, il en contient toujours, et il peut s'en dégager en quantité très-notable, non seulement lorsqu'on fait le vide, mais encore pendant le passage d'un gaz au-dessus de lui.

Cet acide en émet toujours et en ajoute toujours au gaz qui le traverse, et cela d'une manière d'autant plus sensible que l'acide desséchant est plus récemment employé. Il me fallait donc me livrer à une étude spéciale de l'acide sulfureux. Je préparai ce gaz avec un soin extrême, et, après l'avoir bien desséché, je le laissai encore plusieurs jours en contact, dans le gazomètre, avec du chlorure de calcium récemment fondu. Il m'a été facile de reconnaître que l'acide sulfureux était presque immédiatement décomposé lorsqu'il était dans l'éprouvette soumis à l'action lumineuse. D'abord un nuage très-délicat du plus beau bleu apparaît, et si l'on suit avec soin cette manifestation, on voit qu'elle se produit non-seulement au sommet des deux cônes, mais un peu au delà et en deçà. Je ne connais pas de corps plus facile à l'action lumineuse. Pour lui, la con-

densation de la lumière semble à peine nécessaire, puisque le nuage naît et se manifeste ailleurs qu'au sommet des cônes, et presque dans la totalité du cône convergent. Tant que le nuage est bleu, cette lumière réfléchie est totalement polarisée, comme l'a fait connaître M. Tyndall; mais peu à peu le nuage devient blanc, les molécules précipitées semblent augmenter de diamètre, et à ce moment cette vapeur blanchâtre réfléchit d'une manière parfaite les bandes colorées et de pourtour que présentent les deux cônes : rouge-orangé pour le premier, et violet-bleuâtre pour le second. Mais peu à peu le corps blanc précipité s'échauffe sous l'action des rayons calorifiques condensés par la lentille; dès lors le gaz s'échauffant lui-même, il se produit dans les cônes des mouvements aériens qui apportent dans les cônes lumineux des parties gazeuses non encore influencées par la lumière, et qui, pour ce motif, sont transparentes et paraissent noires. Ces parties flottantes, alternativement blanches et noires, donnent lieu à la formation de figures nuageuses très-variées, colorées par les bandes du pourtour des cônes, et souvent revêtues à leur apparition de nuances nacrées très-belles. Je ne m'arrête pas à ces phénomènes, décrits avec soin par M. Tyndall. Je reviens à l'acide sulfureux, et la première question qui se présentait était de savoir quel pouvait être le corps solide auquel était due l'apparition de ces nuages bleus et blancs. La couleur m'a semblé produite par la seule différence du diamètre des molécules précipitées. La couleur bleue tenait sans nul doute à l'état d'extrême division de la matière précipitée, et la couleur blanche arrivait quand les molécules possédaient un diamètre suffisamment agrandi. Dans ces circonstances, j'ai été peu engagé à chercher à mesurer ce diamètre changeant. J'avais d'abord essayé l'inspection de ces molécules avec un microscope à foyer suffisamment allongé; mais ces petits corps, étincelants de lumière, passent trop vivement et comme des étin-

celles de feu dans le champ du microscope, et ce n'est que très-approximativement que j'ai pu trouver $\frac{1}{40}$ et $\frac{1}{30}$ de millimètre pour le diamètre de ces particules flottantes. Je parlerai plus loin d'un autre moyen que j'ai essayé. Mais continuons l'étude de l'acide sulfureux. Au bout d'une demi-heure, on voit l'éprouvette entièrement remplie par une vapeur blanche, qui résulte de la précipitation produite par la lumière. Si on laisse l'éprouvette en repos et dans l'obscurité pour faire cesser toute réaction lumineuse, on voit, après un temps suffisamment long, — et presque toujours j'ai employé la durée d'une nuit, — on voit que l'éprouvette est devenue transparente, non pas parce que le nuage blanc s'est dissous, mais parce que les parties qui le composent se sont déposées sur la partie inférieure de l'éprouvette. Si l'on soumet, sans l'ouvrir, l'éprouvette à une nouvelle action lumineuse, des phénomènes identiques à ceux de la veille se reproduisent, et l'on peut ainsi augmenter indéfiniment la quantité du dépôt formé.

Si l'on analyse le gaz que contient l'éprouvette, on reconnaît, avec l'acide sulfureux, la présence abondante de l'acide sulfurique anhydre en vapeur. Il faut avoir soin de faire de suite cette expérience de vérification après la réaction lumineuse. Le motif de cette obligation va être facile à saisir un peu plus loin. Voulant connaître d'une manière positive quelles étaient la décomposition et la synthèse opérée par la lumière, voici le second procédé que j'ai suivi. Après avoir soumis plusieurs jours de suite à l'action lumineuse une éprouvette pleine d'acide sulfureux, je fis pénétrer, par le robinet A, 8 à 10 centimètres d'eau distillée, sans laisser pénétrer d'air, ce qui était facile, puisque, toujours après avoir fait le vide dans l'éprouvette à $\frac{1}{10}$ de millimètre avant d'y laisser arriver l'acide sulfureux, je ne laissais jamais pénétrer assez d'acide sulfureux pour que la tension élastique du gaz contenu fût égale à celle de l'atmosphère; ainsi, dans une éprouvette de 2000 cen-

timètres cubes, je n'introduisais au plus que 1500 à 1800 centimètres cubes d'acide sulfureux, en mettant l'eau distillée bouillie dans le tube A et ouvrant légèrement le robinet. L'eau seule pénétrait dans l'éprouvette. Alors, en agitant celle-ci après chaque exposition à la lumière solaire, on voyait l'eau devenir laiteuse et tenir ainsi en suspension un corps blanchâtre. Il était évident que l'eau devait contenir aussi de l'acide sulfureux, puisque l'éprouvette en était pleine, ainsi que de l'acide sulfurique. Pour reconnaître ce que l'eau contenait, voici le procédé qui a été suivi. Après l'action lumineuse, j'ai achevé de remplir l'éprouvette avec de l'acide carbonique, pour rendre la la force élastique intérieure égale à la pression atmosphérique ; puis, en ouvrant le robinet au-dessus d'un tube contenant lui-même de l'acide carbonique, je suis parvenu à faire arriver l'eau laiteuse dans ce tube, en évitant tout contact avec l'oxygène de l'air atmosphérique, qui aurait pu faire passer l'acide sulfureux dissous à l'état d'acide sulfurique. J'ai fait bouillir l'eau dans le tube pour chasser l'acide sulfureux. Après un repos suffisant, j'ai décanté le liquide, qui s'est trouvé contenir très-abondamment de l'acide sulfurique, tandis que le dépôt blanchâtre qui rendait l'eau laiteuse, ayant été lavé, s'est trouvé être du soufre. Voici maintenant le phénomène qui s'est présenté quand j'ai voulu recueillir le soufre seul et directement. Puisque l'action lumineuse précipite du soufre, qui, après un repos suffisant, se dépose sur la partie inférieure de l'éprouvette, j'ai pensé qu'en mettant dans l'éprouvette une lame de verre d'environ 4 centimettres de large, et d'une longueur un peu moindre que celle de l'éprouvette, puis remplissant celle-ci avec de l'acide sulfureux sec, l'exposant aux rayons solaires condensés, la laissant toujours dans la position hotizontale pendant le repos d'une nuit après chaque jour d'exposition à la lumière, j'ai pensé qu'un dépôt de soufre pulvérulent se produirait, et, effectivement, après une

expérience de trois ou quatre jours, j'ai vu, sans ouvrir l'éprouvette, que la lame de verre était couverte d'un dépôt léger sur la partie supérieure. J'espérais ainsi, par l'auréole de diffraction, mesurer le diamètre des corpuscules; mais en prolongeant l'expérience pendant quinze jours, par un soleil constamment beau, j'ai vu qu'au lieu d'un dépôt pulvérulent, j'avais un dépôt de gouttelettes huileuses; j'ai recommencé plusieurs fois l'expérience et avec de l'acide sulfureux desséché avec un soin extrême : toujours les gouttelettes *liquides* se sont formées, et je me suis assuré à la fin de chacune de ces opérations que la fermeture de l'éprouvette s'était maintenue parfaite, et qu'aucune trace d'air et avec lui d'humidité n'y avait pénétré. Ces gouttelettes huileuses, parfaitement transparentes, analysées, sont formées d'acide sulfurique et de soufre, qui se précipite dès qu'une goutte d'eau distillée touche la gouttelette. Le soufre, en présence de l'acide sulfurique anhydre, s'unirait donc à celui-ci en s'y dissolvant, à peu près comme le font la glace ou la neige en présence du chlorure de sodium dans les mélanges réfrigérants. Serait-ce à cette circonstance qu'il faut attribuer l'existence accordée à certains acides oxygénés du soufre, qui se dédoublent en présence des bases, sans former avec elles d'autres sels que ceux qui correspondent aux radicaux SO^3 et SO^2? Je laisse aux chimistes le soin d'éclairer cette question de dissolution, qui semble se présenter aussi à propos des acides oxygénés du phosphore.

Il est encore une expérience intéressante de M. Tyndall sur laquelle nous croyons devoir revenir. La vapeur de nitrite d'amyle est une de celles sur laquelle le physicien anglais a fait les plus nombreuses expériences; c'est aussi cette vapeur qui se prête le mieux à ces brillantes évolutions moléculaires. Chacun connaît également l'action des rayons solaires sur un mélange en parties égales de chlore et d'hydrogène. M. Tyndall a remarqué que les rayons solaires ou

électriques qui ont traversé un écran contenant du nitrite d'amyle à l'état liquide perdent dans ce passage la propriété de décomposer le nitrite d'amyle en vapeur placé dans le tube d'expérience et recevant le cône lumineux ainsi modifié. Le chlore liquide, toujours d'après le même savant, jouirait de propriétés analogues. Serait-ce donc une loi générale que les rayons lumineux qui ont traversé un corps liquide perdraient la propriété d'exercer quelque influence d'analyse ou de synthèse sur les vapeurs des corps qui ont formé l'écran liquide? Il m'a semblé que cette conclusion, déduite de deux faits particuliers, pouvait ne pas être exacte et générale. Dans ces deux exemples, il pourrait arriver que les écrans liquides de chlore et de nitrite d'amyle arrêteraient les rayons chimiques excitateurs, non pas parce qu'ils sont chlore et nitrite d'amyle liquide, mais simplement parce que ces deux écrans liquides sont jaunes. La couleur, et non la nature du corps, jouerait ici un rôle efficace. L'expérience pouvait aisément fournir une preuve décisive pour la solution de cette question. En effet, l'acide sulfureux gazeux est un des corps que décompose le mieux la lumière solaire. J'ai donc pris un écran liquide de 3 centimètres, contenu dans un vase aplati en cristal dont les deux faces avaient été soigneusement dressées et polies par notre habile opticien M. Hoffman. Cet écran pouvait permettre le passage d'un cône lumineux de 7 à 8 centimètres de diamètre, et l'épaisseur des parois était assez considérable pour résister à l'acide sulfureux liquide emprisonné. Plein d'acide sulfureux, l'écran liquide était d'une transparence admirable, absolument comme l'eau la plus limpide. Les rayons solaires sans l'écran ne demandent que huit à dix secondes pour décomposer l'acide sulfureux. Avec l'écran liquide, la réaction n'est que retardée ; elle a lieu parfaitement au bout de vingt-sept minutes. Ce fait seul suffit pour trancher et résoudre la question exposée plus haut.

Résumons et étudions les faits qui viennent se produire :

1° L'acide sulfureux soumis à l'action lumineuse subit une évolution moléculaire qui le dédouble.

2° Dans la première phase de l'expérience, un nuage bleu apparaît au sommet des cônes et dans l'intérieur du premier ; la lumière réfléchie par les corpuscules du nuage est polarisée dans un plan normal à l'axe.

3° Dans la seconde phase, le nuage devient blanc, et la polarisation disparaît peu à peu.

4° Dans la troisième, les cônes lumineux, devenus très-brillants par la réflexion de la lumière blanche, présentent successivement, dans des plans inclinés de 45 degrés, et 90° + 45° à l'axe, une lumière rose très-marquée non polarisée.

6° L'analyse indique qu'il y a dépôt de soufre et formation d'acide sulfurique anhydre.

7° Que le soufre déposé se dissout dans les vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

J'avais eu d'abord la pensée que les trois premières conclusions semblaient donner à croire que le nuage bleu si délicat était produit par la précipitation du soufre seul et le nuage blanc par la formation de l'acide sulfurique anhydre; mais la persistance complète de ce nuage blanc sous l'action continuée de la chaleur et de la lumière ne permettent pas de le supposer, ainsi qu'on le verra plus loin. Cependant cette différence marquée de couleur et de polarisation indique sans nul doute une agrégation moléculaire différente ; peut-être le second état et la couleur blanche que prend le nuage bleu ne seraient-ils déjà qu'un commencement de l'action mutuelle produite entre le soufre et l'acide sulfurique. Puisque ces deux corps apparaissent en même temps, la réaction peut s'écrire ainsi : $3SO^2$ deviennent $S + 2SO^3$; il y a deux molécules d'acide sulfurique formées pour une de soufre précipité. Ainsi donc les molécules de SO^2 ne peuvent supporter le choc des rayons chimiques ;

les vibrations de ces rayons, les seuls qui soient ici actifs, détruisent SO^2 pour en former S et SO^3, et les molécules d'acide sulfureux qu'on peut se représenter par le groupement de la *fig.* 2 seraient représentées par la *fig.* 3, la molé-

Fig. 2. Fig. 3.



cule intérieure indiquant le soufre et les molécules latérales appartenant à l'oxygène. Le premier groupement SO^2 appartient à une molécule nécessairement plus légère que celle représentée par le second. Dans le dernier état, le soufre et l'oxygène ainsi groupés résistent aux chocs des vibrations des rayons chimiques, ce qu'ils ne faisaient pas dans le composé SO^2. Nous allons revenir sur cette circonstance. Mais occupons-nous de l'acide sulfurique anhydre.

Puisque ce corps est facilement volatil, l'action que lui font éprouver les rayons lumineux était intéressante à étudier. Rappelons-nous seulement que, lorsqu'on met un peu d'acide sulfurique anhydre dans une ampoule ou pipette de verre, ce corps reste solide et blanc tant que la pipette est froide, mais qu'il se réduit en vapeur transparente et invisible si on la chauffe suffisamment, exactement comme le ferait un peu de neige, un peu d'eau congelée.

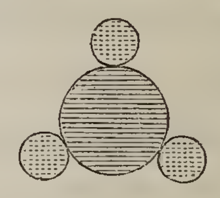
L'expérience de l'acide sulfurique anhydre SO^3 soumis à l'action du faisceau de lumière solaire concentrée est à la fois et très-belle et très-intéressante. J'ai placé un peu de ce corps dans un petit tube en verre mince très-facile à briser par le choc. J'ai placé ce tube dans l'éprouvette, et j'ai fait dans celle-ci un vide excellent. L'acide sulfurique anhydre fume abondamment à l'air, et l'on attribue cet effet à l'absorption, par ce corps, de la vapeur aqueuse répandue dans l'air. Cela n'est pas complétement exact, puisque, dans un vide très-sec de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{10}$ de millimètre,

quand on brise par le choc le petit tube effilé mince qui contient SO^3, immédiatement la petite explosion produite lance au loin, dans l'éprouvette, les vapeurs blanches de SO^3, qui deviennent éblouissantes d'éclat dans les cônes de lumière. Mais les rayons chimiques sont sans action; ils ne peuvent en effet détruire le corps qu'ils ont produit, comme nous l'avons vu précédemment. Mais ici il y a aussi en présence des rayons calorifiques. Ceux-ci n'agissaient pas ou peu sur le soufre, qui est relativement beaucoup moins volatil que SO^3 sous l'action de la chaleur. SO^3 se conduit ici comme le fait tous les jours, sous nos yeux, l'eau à l'état de vapeur vésiculaire et que l'on échauffe : elle se dissout et disparaît à l'état de vapeur transparente. Si SO^3 est stable sous l'action des rayons chimiques, il absorbe au contraire, avec une extrême énergie, les ondulations calorifiques. Cette absorption est si complète et même si visible que tout mouvement de transport des vapeurs blanches cesse immédiatement d'une façon absolue, les molécules restent immobiles d'une manière vraiment singulière, occupées, pour ainsi dire, à absorber la chaleur. Alors, au lieu de grossir comme dans le cas du soufre précipité dans SO^2, elles vont s'amoindrissant sans cesse, jusqu'à finir par disparaître, en présentant le spectacle des couleurs les plus brillantes et les plus variées, analogues à celles de la nacre de perle. C'est naturellement au point où la chaleur est la plus vive, au sommet des cônes, que les molécules disparaissent le plus rapidement, laissant des espaces noirs au milieu desquels sont des points brillants et colorés qui s'évanouissent à leur tour. Si, par un mouvement rapide de la clef du robinet, on laisse rentrer lestement un peu d'air qui produit de suite une véritable tempête d'agitation, mais en même temps un froid de dilatation considérable, les vapeurs blanches d'acide sulfurique reparaissent comme dans l'expérience de la vapeur sous une cloche vide où on laisse rentrer un peu d'air. Mais sitôt

que le robinet est fermé, les vapeurs reprennent immédiatement une immobilité complète, tout mouvement cesse, et peu à peu la chaleur reprend son œuvre et les molécules d'acide sulfurique s'évanouissent de nouveau.

En présence de ces phénomènes, on se trouve conduit à penser que les atomes qui constituent la molécule SO^3

Fig. 4.



(*fig.* 4) doivent avoir un mouvement synchrone avec les ondulations calorifiques, qu'ils éteignent dès lors et absorbent avec une extrême rapidité dans cette expérience, qui est vraiment magnifique.

J'ai besoin de m'arrêter ici un moment pour exposer les considérations que ces faits soulèvent. On sait que lorsqu'en acoustique des ondulations aériennes et sonores viennent rencontrer des corps qui sont à l'unisson avec elles et peuvent vibrer d'une manière synchrone et harmonique, par exemple des *flammes*, des *cordes tendues* d'une harpe ou d'un piano dont on a soulevé les étouffoirs, des *corps élastiques quelconques*, aussitôt la force vive des ondulations synchrones est absorbée par ces corps harmoniques, qui, pouvant se mouvoir sous l'action de ces chocs réitérés et concordants, se mettent à vibrer et à émettre eux-mêmes des sons. Il m'est arrivé plusieurs fois, devant mon auditoire, qu'en promenant même, avec la plus grande douceur, un archet sur les bords d'une grande cloche en cristal, dont toutes les parties se mettaient en vibration, il m'est arrivé de rendre peu à peu ces vibrations, recueillies par la cloche, assez vives et assez puissantes pour faire voler la cloche en éclat, sous l'action de ces chocs très-doux, très-petits, mais réitérés. La seule action d'une voix sonore émise devant la cloche d'une manière harmonique et pro-

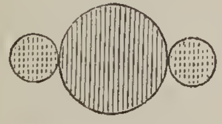
longée suffit, dit-on, pour produire le même phénomène et briser le corps sonore, ce qui n'arriverait pas si la voix ne donnait pas le son voulu et unique.

D'après cela, on concevrait les corps composés, et même aussi les corps simples, comme des édifices moléculaires formés d'atomes assemblés et réunis les uns auprès des autres, et pouvant osciller d'une manière plus ou moins rapide, suivant leur nature, suivant leur poids et suivant le nombre des atomes groupés. Or la science admet que la réfrangibilité, ou mieux la longueur d'onde, et par suite le nombre d'oscillations dans une seconde, est variable pour les rayons calorifiques, lumineux et chimiques, et que tous ces rayons, assemblés, juxtaposés et même aussi superposés dans le spectre solaire, ont, les premiers, les oscillations les plus lentes, les autres les oscillations les plus rapides.

On peut, par divers moyens, augmenter l'amplitude et par là même la puissance de ces oscillations, et obtenir les grands effets de chaleur, de lumière et d'action chimique que nous connaissons.

Ainsi, pour les faits qui nous occupent, si en présence de l'oxygène on soumet du soufre à l'action suffisamment énergique de la chaleur, c'est-à-dire au choc des ondulations calorifiques, les molécules de soufre et d'oxygène s'unissent, se combinent pour former le corps SO^2 (*fig.* 5), édifice

Fig. 5.



moléculaire dont les atomes vibrent et oscillent eux-mêmes, et puisque cet édifice se conserve dans la chaleur et n'est plus détruit par elle, il faut que les oscillations actuellement possibles ne soient plus synchrones avec les oscillations des rayons calorifiques. Ces oscillations traversent le milieu gazeux SO^2 sans l'ébranler. Mais si l'on transporte SO^2 pour le présenter aux chocs plus multipliés et d'une autre pé-

riode, ceux des rayons chimiques, les atomes de SO^2, s'ébranlent, et dès qu'ils ont suffisamment emmagasiné la force vive des oscillations des rayons chimiques, leur amplitude de vibration peut devenir assez grande pour que ces atomes soient éloignés les uns des autres à une distance plus grande que le rayon de leur sphère d'action ; alors l'édifice moléculaire SO^2 est démoli, les atomes soufre et oxygène conservent cependant leurs propriétés attractives spéciales, ils s'unissent entre eux de nouveau, mais ils ne peuvent former qu'un corps qui résiste aux ébranlements du milieu qui les entoure, et alors il se produit un édifice moléculaire nouveau SO^3 (*fig.* 6) plus lourd, puisqu'il y a

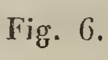
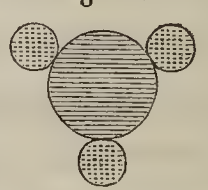


Fig. 6.



plus d'atomes composants pour chaque molécule, et avec des oscillations particulières plus lentes le corps SO^3 échappe à l'action décomposante des rapides oscillations des rayons chimiques. Le soufre S, ne trouvant pas d'oxygène, est précipité à l'état solide. Je me propose, mais le temps m'a manqué pour tenter l'expérience, de voir si avec de l'oxygène en proportion suffisante le corps formé ne serait pas exclusivement SO^3 (1). Ce dernier corps n'est pas visible, je le crois, dans ces opérations, parce que, dès sa formation sous l'action des rayons chimiques, il trouve au même lieu des rayons calorifiques qu'il absorbe et qui le font passer à l'état de vapeur transparente. On conçoit que, si l'on augmente suffisamment l'énergie ou mieux l'amplitude des oscillations calorifiques, le corps SO^3 sera lui-même décomposé à son tour pour laisser revenir SO^2. Il y des corps sur lesquels il sera instructif et curieux d'étudier

(1) L'expérience a été faite, et, en mettant de l'oxygène avec l'acide sulfureux, le précipité n'est pas modifié.

l'action des rayons chimiques, et qui semblent être l'inverse de SO^2 et SO^3. C'est l'acide carbonique CO^2 et l'oxyde de carbone CO. Le premier se forme quand, sous l'action de la chaleur, le carbone et l'oxygène sont en présence; puis l'acide carbonique, dans les feuilles des végétaux, se présente comme un édifice moléculaire que les rayons lumineux, ou mieux les rayons chimiques, décomposent, rendant libre l'oxygène et précipitant le carbone.

Je dois rapidement signaler ici quelques résultats présentés par différents corps de la chimie minérale sous l'action de la lumière solaire concentrée. Dans la famille, la plus naturelle certainement, des métalloïdes, il y a des anomalies singulières. On sait que le chlore et l'hydrogène s'unissent sous l'action des rayons chimiques de la lumière solaire; on comprend ici, sans que nous ayons besoin d'insister sur ce point, pourquoi cette action de la lumière est si vive et si puissante, car l'excitation qui produit la combinaison agit pour ainsi dire partout et sur toutes les molécules à la fois; celles-ci sont toutes ébranlées en même temps, et la nature spéciale de l'excitant doit avoir ici, comme dans une foule de circonstances, sur les décompositions et les détonations brusques ou lentes de la chimie, une action très-variable, depuis la plus douce jusqu'à la plus violente. L'acide chlorhydrique, qui résulte de l'action des rayons chimiques sur le chlore et l'hydrogène, ne peut être décomposé par les vibrations qui l'ont formé. C'est effectivement ce que l'on constate quand on prend les précautions convenables, qui sont : la préparation de l'acide chlorhydrique au moyen de l'emploi d'un chlorure très-pur, et surtout d'un acide qui ne pourra pas apporter avec lui la moindre trace d'acide sulfureux. On réussit en employant même l'acide sulfurique, mais après l'avoir exposé chaud à l'action d'un vide très-complet et prolongé. Dans ces conditions, l'acide chlorhydrique (j'avais employé du sel gemme très-pur) n'est pas décomposé.

Au contraire, l'acide hydriodique l'est très-facilement. Il est vrai qu'avec ce gaz il y a toujours des actions complexes, car, malgré sa densité considérable, il est très-difficile de l'avoir très-pur et privé d'air atmosphérique. Sous la première action de la lumière solaire concentrée, on voit, au sommet des cônes, les vapeurs violettes de l'iode apparaître, puis un groupement moléculaire différent et non étudié se produire, puisque des molécules blanchâtres et précipitées viennent envahir les cônes lumineux et semblent annoncer des décompositions et des synthèses.

Pour le brome, voici les résultats qui se produisent. Si l'on met dans l'éprouvette de l'hydrogène pur et sec avec un peu de brome contenu dans un petit tube de verre mince qu'on brise avant l'action solaire, au bout de quelques secondes et sous l'action de la lumière la couleur fauve du brome disparaît, la combinaison du brome et de l'hydrogène est faite, car la transparence est complète, et quand on ouvre l'éprouvette le gaz contenu fume abondamment à l'air. Il y a ici complète ressemblance avec le chlore.

Je trouve inutile, pour le moment, d'indiquer la liste des corps sur lesquels l'action de la lumière a été essayée. Cette liste, beaucoup plus complète, aura de l'intérêt par le grand nombre des corps de la chimie minérale sur lesquels il aura été possible d'opérer. Elle permettra des vues d'ensemble et une classification qui jetteront de la lumière sur ces curieux phénomènes dont l'étude s'ébauche à peine. J'ai déjà commencé l'examen des corps dans lesquels entre le carbone : quelques-uns sont atteints par les rayons chimiques; d'autres, comme le cyanogène, sont absolument insensibles (1). Quant aux composés de la chimie organique, les évolutions moléculaires y sont nombreuses et faciles, et

(1) Toutefois, du cyanogène qui a été ainsi insolé forme un édifice moléculaire ébranlé, car, au bout de quelque temps et dans l'obscurité, il se décompose avec un dépôt noir soluble dans l'eau.

il suffit, comme l'a trouvé M. Tyndall, des plus minimes quantités d'entre eux pour avoir des nuages et des précipités sensibles et plus ou moins prompts.

Je me bornerai aujourd'hui à donner les considérations théoriques que les faits qui précèdent ont présentées à mon esprit.

Il est établi que les phénomènes de chaleur, de lumière et d'actions chimiques sont produits par des rayons de réfrangibilités différentes, successivement et insensiblement croissantes; que, dans le spectre solaire, par exemple, les phénomènes de chaleur sont produits par les rayons des réfrangibilités les plus faibles, et, précédant les rayons lumineux qui produisent le rouge, puis s'étendant au delà, ils pénètrent le spectre coloré, qui, seul, agit sur le sens de la vue, depuis le rouge extrême jusqu'à l'extrême violet. Les rayons chimiques occupent, au contraire, la partie la plus réfrangible du spectre et s'étendent à une distance considérable au delà du violet visible. Les molécules d'éther, aux vibrations desquelles sont attribués ces divers phénomènes, ont des rapidités d'oscillations croissantes, depuis les rayons calorifiques de moindre réfrangibilité jusqu'aux rayons chimiques extrêmes.

Voici les conclusions que les faits qui précèdent me portent à admettre.

Tous les corps de la chimie peuvent être classés en deux séries : la première, dont l'acide sulfureux est le type, est celle des corps qui se forment et s'unissent sous l'action de la chaleur; la seconde, et je citerai l'acide chlorhydrique comme type, est celle des corps qui se produisent et se combinent sous l'action des rayons chimiques. On doit admettre que si un corps se forme et se maintient sans changement sous certaines conditions ondulatoires, il faut que les oscillations propres des atomes qui constituent sa molécule soient différentes de celles du milieu où le corps a été produit. Mais si l'on transporte le corps dans un autre milieu, où se

produisent des vibrations synchrones avec celles de ses atomes, les vibrations de ces derniers deviennent plus énergiques ; la force vive qu'ils accumulent ainsi devenant rapidement considérable, les atomes sont jetés à une distance les uns des autres plus grande que le rayon de leur sphère d'action. L'édifice atomique précédemment formé est démoli ; les atomes, conservant leurs attractions spéciales, forment un édifice nouveau, possible dans les conditions qui les entourent, par conséquent ne possédant plus les oscillations synchrones du milieu qui a défait le précédent édifice. Ainsi, nous l'avons vu, l'acide sulfureux SO^2 est édifié avec une facilité extrême par l'action de la chaleur sur le soufre, en présence de l'oxygène. La combinaison résulte de la juxtaposition des atomes de soufre et d'oxygène ayant chacun un nombre d'oscillations déterminé, l'oxygène oscillant auprès du soufre, qui possède lui-même son nombre d'oscillations spécial. L'édifice moléculaire ainsi construit oscillerait aussi, et son oscillation serait produite par le déplacement régulier du centre de gravité du système. Si maintenant SO^2 est amené sous l'action des rayons chimiques convenables, immédiatement et avec une facilité aussi merveilleuse que puissante, les oscillations synchrones des atomes composants sont exagérées par la force vive sans cesse recueillie et accumulée, les atomes s'écartent et sont portés à une distance plus grande que le rayon de leur sphère d'attraction, l'édifice atomique SO^2 est démoli, des atomes de soufre se précipitent et pourraient, sans nul doute, se combiner avec d'autres corps s'ils avaient été mis en présence de ceux-ci ; il se forme une molécule nouvelle d'acide sulfurique SO^3, molécule qui oscille certainement avec plus de lenteur, car, mise en présence des rayons calorifiques, elle recueille et emmagasine la chaleur pour prendre l'état gazeux. Il sera intéressant de rechercher ce que deviendront les réactions lumineuses de SO^2 quand on ajoutera à ce gaz soit de l'oxygène, soit de l'hydrogène, soit d'autres corps,

et de rechercher avec précision quels sont les corps ainsi formés et quelles réactions seront accomplies. Ces faits, on le voit, ouvrent à exploiter un champ plein d'intérêt et destiné à éclairer les évolutions moléculaires des atomes, évolutions curieuses, qui semblent engager le chimiste :

1° A rechercher et à constater avec soin sous quelles causes et sous l'action de quelles forces les atomes s'unissent;

2° A déterminer avec précision, s'il est possible, suivant quelles vibrations oscillent ces atomes;

3° A indiquer sous quelles vibrations différentes, suffisamment exagérées, l'édifice formé devra être démoli.

On sait parfaitement que, pour unir et combiner les corps simples, il faut employer soit la chaleur, soit la lumière, soit l'électricité. C'est donc une impulsion, une oscillation, une force vive qu'il faut communiquer aux atomes pour que leur combinaison soit possible.

L'ozone et tous les corps qui peuvent d'eux-mêmes s'unir aux autres corps pour former immédiatement des composés seraient des molécules dont les atomes posséderaient une force vive suffisante pour animer et mettre en mouvement les atomes des molécules des corps auxquels ils vont s'unir.

Le chlore insolé, les substances photographiques exposées à la lumière, etc., sont encore des cas de force vive emmagasinée.

L'action de la lumière solaire dans l'acte de la végétation, la couleur des feuilles, qui sont presque toujours vertes, quelquefois rouges, et qui, par conséquent, réfléchissent les rayons lumineux les moins réfrangibles et absorbent ceux qui le sont le plus pour décomposer l'acide carbonique, fixer le carbone et émettre de l'oxygène; tous ces faits se trouvent éclairés par les réactions lumineuses dont nous nous sommes occupés, et par les recherches ultérieures qu'ils provoquent.

Il est un fait que je dois mentionner encore. J'ai remar-

qué, à plusieurs reprises, et dans des circonstances qui me sont encore inconnues, que, dans l'air atmosphérique, les cônes de lumière donnaient naissance, dans le premier cône surtout et dans le voisinage du sommet, à un nuage bleuâtre très-sensible, bien que d'une légèreté et d'une délicatesse excessives.

Craignant que les poussières et les corps légers qui flottent en si grande abondance dans notre atmosphère si sèche du midi ne fussent la cause de ces apparences, j'ai fait l'expérience dans l'éprouvette à pied habituelle, sans avoir, il est vrai, tamisé l'air avec du coton, mais en le laissant suffisamment reposer, et j'ai reconnu, ce qui du reste est bien facile à distinguer, que ce voile bleuâtre, si léger, n'était pas dû aux causes, poussières et autres, auxquelles j'aurais pu l'attribuer. S'il en était ainsi, et si des causes que je n'ai pas encore recherchées produisent ce phénomène, on pourrait ainsi expliquer cette belle vapeur bleuâtre qui, sous l'action de la lumière d'un beau soleil et d'un ciel pur, baigne et entoure le pied des montagnes dans les vallées des Alpes ou des Pyrénées.

Enfin, pour terminer, on peut se demander encore : les les corps simples eux-mêmes resteront-ils toujours tels si l'on peut parvenir à connaître le nombre d'oscillations sous lequel vibrent leurs atomes, et celui, par conséquent, qui pourra abattre leur édifice moléculaire ?

D'après ce qui précède, on conçoit bien aisément la manière variée avec laquelle une même substance explosive détone suivant la précision et la convenance avec laquelle on lui présente les vibrations synchromes qu'elle réclame pour que la constitution de ses molécules soit partout ébranlée à la fois : un mélange de chlore et d'hydrogène, auquel on met le feu avec une allumette enflammée, détone moins violemment que lorsqu'un faisceau lumineux solaire traverse et atteint à la fois toutes les molécules du mélange. On conçoit ainsi parfaitement les vues théoriques exposées

par M. Abel, dans sa communication à l'Institut, du 13 juillet dernier, à propos des matières explosibles, et celles de M. Favre, relatives à la décomposition des corps par les vibrations synchrones développées dans la pile et transmises par les arcs interpolaires aux corps électrolysés.

Le platine, par rapport à l'exposé précédent, offre des faits saisissants. Légèrement chauffé, il émet seulement des rayons calorifiques, et il n'émet pas de lumière propre. Chauffé davantage, il émet, avec les rayons calorifiques, des rayons lumineux, rouge sombre, appartenant à la partie la moins réfrangible du spectre; chauffé plus encore, le rouge sombre devient rouge vif; rouge cerise par l'adjonction de l'orangé et du jaune du spectre qu'il émet. Il arrivera un moment où, plongé dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène; il opérera leur combinaison, qui formera de la vapeur d'eau; et le platine, à cette température et avec cette teinte qu'il réfléchit, plongé dans de la vapeur d'eau, ne détruira pas ce corps qu'il a formé. En chauffant encore davantage le platine, il continue à émettre des rayons de plus en plus réfrangibles, et leur ensemble commence à produire de la couleur blanche; en cet état, plongé même dans l'eau, il ne la décompoee pas encore. Mais si l'on continue à le chauffer jusqu'au blanc éblouissant et à la fusion même, il émet alors assez de rayons chimiques extrêmes pour démolir l'édifice moléculaire précédemment formé, et plongé alors dans l'eau qu'il avait un peu auparavant fait naître, il la décompose en ses éléments primitifs.

J'ai constaté que l'eau n'est pas la seule substance que le platine, à une température très-voisine de son point de fusion, dissocie en la dédoublant en ses deux éléments. L'acide carbonique est dans le même cas : si l'on fait passer ce gaz dans un tube de platine porté à la température du rouge blanc, il se dédouble en oxyde de carbone et oxygène.

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE COMPOSÉS PLATINIQUES;

Par M. P. SCHÜTZENBERGER.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore et d'oxyde de carbone mélangés préalablement et desséchés à travers un tube en verre contenant de la mousse de platine, la portion du tube qui renferme le métal étant échauffée au moyen d'une lampe à gaz à une température de 300 à 400 degrés, on constate la production de quantités notables d'oxychlorure de carbone facile à reconnaître à son odeur et à ses caractères les plus tranchés (décomposition par l'eau en acides chlorhydrique et carbonique, formation d'éther chloroxycarbonique avec l'alcool absolu). En même temps, il se sublime dans les parties froides du tube un composé solide, jaune, renfermant du platine. Ce produit est entraîné par le courant gazeux et se dépose sous forme de flocons jaunes sur toute la longueur de la partie postérieure et froide du tube, ainsi que dans le ballon tubulé qui fait suite à l'appareil. En opérant dans ces conditions, il est impossible d'épuiser l'action des gaz sur le platine. Par suite de la température trop élevée à laquelle est porté le métal par la flamme du gaz, il se contracte, devient plus compacte et cesse d'être attaqué; aussi, le rendement est-il faible.

On arrive à des résultats beaucoup plus avantageux (rendement et facilité de conduite de l'opération), en modifiant l'expérience primitive de la manière suivante.

Un tube droit en verre, un peu fort, long de 1 mètre environ et de 1 centimètre à 1^{c},5 de diamètre, est fixé au moyen de bouchons en liége dans un bain d'huile horizontal allongé, de 30 centimètres de long, portant des tubulures latérales La portion immergée du tube contient de l'éponge de platine maintenue entre deux tampons d'amiante. La partie postérieure du tube qui fait saillie en

dehors du bain a une longueur de 50 centimètres; elle communique avec un petit flacon laveur muni d'un tube pour l'évacuation de l'excès de chlore hors du laboratoire. La partie antérieure est longue de 2 à 3 centimètres et communique avec les appareils générateurs de chlore et d'oxyde de carbone.

On chauffe le bain d'huile entre 240 et 250 degrés. (Cette température a été reconnue nécessaire au succès : à 200 degrés, il ne se produit presque rien, et l'on ne gagne pas à monter à 300 degrés.) Je commence par faire passer le chlore seul jusqu'à refus. Dans ces conditions de température, il ne se forme que du perchlorure de platine ($PtCl^2$, $Pt = 197$). Il suffit alors d'interrompre le courant de chlore et d'y substituer un courant d'oxyde de carbone. On peut à volonté employer l'oxyde de carbone pur dégagé de sa solution dans le perchlorure de cuivre et lavé à la potasse; on le mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, que l'on obtient en décomposant l'acide oxalique par l'acide sulfurique; ce dernier moyen est même plus avantageux, l'acide carbonique jouant le rôle de gaz inerte et facilitant l'entraînement des vapeurs du composé platinique qui prend naissance. Quoi qu'il en soit, il est facile d'obtenir ainsi en une heure une vingtaine de grammes du corps solide qui tapisse les parois internes du tube sous forme d'aiguilles jaune clair, de croûtes jaunes à texture cristalline et dans les portions les plus éloignées sous forme de flocons jaunes. Dans la partie la plus voisine du bain d'huile le composé a même subi une fusion complète, et il est étalé sous forme d'anneau rouge, transparent, qui se fige par refroidissement en une croûte jaune cristalline facile à détacher. Si le courant de chlore a été maintenu assez longtemps au début, on arrive à transporter en une fois, sous forme de composé jaune, la totalité du platine de l'intervalle compris dans le bain d'huile dans l'extrémité postérieure. S'il reste du platine

non attaqué, on peut recommencer la même série d'opérations (action successive du chlore et de l'oxyde de carbone à 250 degrés), après avoir enlevé le produit de la première opération. Le corps solide ainsi obtenu doit être manié à l'abri de l'humidité; la moindre trace d'eau suffit pour le noircir avec mise en liberté de platine métallique. L'eau le décompose immédiatement à froid et avec effervescence en acides chlorhydrique, carbonique et platine (noir très-divisé retenant 2 à 3 pour 100 de chlore).

Les nombres fournis par l'analyse du produit brut provenant de diverses opérations, aussi bien pour le platine que pour le carbone et le chlore, ne sont pas constants; ils varient entre 61 et 62,3 pour le platine; entre 2,92 et 6,01 pour le carbone; entre 22,62 et 23,81 pour le chlore. Il en est de même pour le point de fusion qui oscille entre 130 et 150 degrés.

De plus, à l'inspection, il est facile de voir que la masse n'est pas homogène, car à côté de cristaux franchement jaunes on en trouve de tout à fait incolores. Enfin, la matière brute chauffée vers 150 degrés dans un tube fournit au début un sublimé peu abondant d'aiguilles incolores qui n'augmente pas avec la durée du chauffage. Il résulte de toutes ces observations que le composé obtenu dans les conditions précédemment décrites est un mélange d'au moins deux produits distincts.

A l'appui de cette manière de voir, nous donnons ci-joint un certain nombre d'analyses faites avec ce produit brut. Ces analyses se rapportent à des substances préparées dans diverses opérations.

Le platine est dosé très-exactement en mettant dans un creuset de platine taré un poids connu de matière pesée à l'abri de l'humidité. On ajoute de l'eau ammoniacale, on évapore doucement à sec et l'on calcine. Le chlore est dosé soit au moyen de la chaux (procédé ordinaire de dosage du chlore dans les matières organiques), soit en décompo-

sant le corps par l'eau ammoniacale, filtrant pour séparer le platine et précipitant par le nitrate d'argent.

1°	Matière,	1,3025;	chlorure d'argent,	1,258
2°	»	0,448;	platine,	0,278
3°	»	0,812;	»	0,500
4°	»	1,433;	chlorure d'argent,	1,317
5°	»	1,433;	platine,	0,888
6°	»	1,0135;	acide carbonique,	0,194
7°	»	2,0878;	platine,	1,302
8°	»	0,9045;	acide carbonique,	0,1635
9°	»	0,611;	»	0,130
10°	»	0,356;	platine,	0,221
11°	»	1,3765;	acide carbonique,	0,300
12°	»	1,1755;	platine,	0,726
13°	»	1,195;	»	0,741
14°	»	0,7475;	»	0,456
15°	»	1,524;	acide carbonique,	0,336
16°	»	1,362;	platine,	0,838
17°	»	1,347;	acide carbonique,	0,280
18°	»	1,9715;	platine,	1,209
19°	»	1,140;	»	0,702
20°	»	0,7115;	chlorure d'argent,	0,6615

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	Platine.	Chlore.	Carbone.
1.	»	23,81	»
2.	62,05	»	»
3.	61,57	»	»
4.	»	22,62	»
5.	61,96	»	»
6.	»	»	5,22
7.	62,36	»	»
8.	»	»	»
9.	»	»	5,8
10.	62,08	»	»
11.	»	»	5,94
12.	61,84	»	»
13.	62,00	»	»
14.	61,00	»	»
15.	1,00	»	6,01
16.	61,52	»	»
17.	»	»	5,44
18.	61,32	»	»
19.	61,58	»	»
20.	»	23,00	»

Le procédé de dosage du platine est tellement simple et

exact, que l'on ne saurait attribuer à des erreurs l'écart relativement faible de 1 p. 100 qui se remarque entre les analyses qui ont donné le moins de platine et celles qui en ont donné le plus. Pour le carbone, les variations sont également sensibles, 4,92 à 6,01. Du reste, en prenant comme exacts les nombres 62 et 61,5 ou encore leur moyenne pour le platine, nombres qui se reproduisent le plus fréquemment, on n'arrive pas à construire de formule rationnelle renfermant du chlore, du platine et de l'oxyde de carbone, ou plutôt du protochlorure de platine et de l'oxyde de carbone. Le mode de préparation prouve indubitablement que le composé ne peut renfermer que ces deux principes, et j'ai, de plus, constaté directement qu'il se forme par l'action du perchlorure de platine sur l'oxyde de carbone, ou encore du platine sur le gaz phosgène. Les analyses précédentes montrent également que le chlore et le platine sont dans le rapport de $Pt = 197$ à $Cl^2 = 71$. En résumé, il n'est pas douteux que le produit platinique ne soit une combinaison de CO avec $Pt + Cl^2$.

Or, la formule la plus simple que l'on puisse imaginer serait

$$COPtCl^2.$$

Elle exige pour 100,

Platine	66,55
Chlore	23,90
Carbone	4,05

Le composé $C^2O^2PtCl^2$ exige :

Platine	60,80
Chlore	21,91
Carbone	7,40

La formule plus complexe, $C^3O^3Pt^2Cl^4$, représentant une combinaison des deux corps précédents, exige :

Platine	63,5
Chlore	22,9
Carbone	5,8

Les résultats de la plupart des analyses inscrites plus haut se rapprochent sensiblement des derniers nombres sans cependant les toucher avec une exactitude suffisante.

Certain d'avoir affaire à un mélange de deux corps de composition distincte, j'ai cherché à les séparer en utilisant la méthode des dissolvants.

Le seul liquide qui m'ait donné de bons résultats est le perchlorure de carbone (CCl^4) sec bouillant à 76 degrés. Ce corps dissout le composé platinique à l'ébullition et se dépose presque en entier par refroidissement sous forme de fines aiguilles jaunes. On décante le dissolvant qui surnage les cristaux et on expulse le chlorure de carbone adhérent par un courant d'acide carbonique sec, en chauffant à 50 degrés.

Le produit cristallisé provenant d'un premier épuisement a donné :

I.	Matière	0,663
	Chlorure d'argent	0,6175
	Platine	0,421
II.	Matière	1,269
	Acide carbonique	0,250
III.	Matière	1,1885
	Platine	0,757

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
Platine	63,5	»	63,7
Chlore	22,9	»	»
Carbone	»	5,3	»

Ces résultats s'accordent avec la formule $C^3O^3Pt^2Cl^4$.

Après deux ou trois épuisements de la masse brute, par le chlorure de carbone bouillant, la quantité de cristaux fournis par refroidissement devient moins abondante, et il est facile de voir que le résidu se compose d'un corps moins soluble que le premier. En effet, les cristaux fournis par

les derniers épuisements ont donné :

Matière....................	1,035
Chlorure d'argent...........	0,953
Platine....................	0,63

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

Platine....................	60,87
Chlore.....................	22,7

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$C^2O^2PtCl^2 \quad \text{ou} \quad C^4O^4Pt^2Cl^4.$$

D'après cela, le produit brut serait un mélange en proportions un peu variables des deux composés $C^2O^2PtCl^2$ et $C^3O^3Pt^2Cl^4$.

Les expériences suivantes ne laissent aucun doute sur l'exactitude de ces conclusions :

1° Si l'on chauffe dans un tube d'essai muni d'un tube de dégagement le produit brut (donnant en moyenne 61,8 de platine et 5,8 de carbone et fondant vers 135 degrés à une température de 250 à 260 degrés, il se dégage avec effervescence de l'oxyde de carbone pur. Le liquide rouge-orangé, transparent, qui reste après que l'élimination de gaz a cessé, se fige par refroidissement en une masse jaune d'or cristalline, composée de longues et belles aiguilles. Le nouveau produit fond à 194 degrés et peut être sublimé en longues et belles aiguilles jaune-orangé, lorsqu'on le chauffe à 250 degrés dans un courant d'acide carbonique sec. A une température de 300 à 400 degrés, il se décompose en dégageant du gaz phosgène et en laissant du platine métallique. L'eau le décompose en acide chlorhydrique, acide carbonique et noir de platine. Ce dernier caractère appartient du reste à tous les composés de ce genre. Pour obtenir le composé pyrogéné pur, il faut avoir soin de balayer l'oxyde de carbone libre qui reste dans l'appareil dans un courant d'acide carbonique et de su-

blimer dans ce courant; autrement, il réabsorberait de l'oxyde de carbone en se refroidissant. Ainsi purifié, il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière....................	1,408
	Platine....................	0,933
II.	Matière....................	1,320
	Acide carbonique............	0,210

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Platine............	66,2	»
Carbone...........	»	4,34

Ces résultats conduisent à la formule

$$COPtCl^2.$$

Si, au lieu de balayer l'oxyde de carbone qui reste dans le tube où l'on a opéré la décomposition par la chaleur, on laisse refroidir dans l'atmosphère d'oxyde de carbone, on trouve des nombres intermédiaires entre $COPtCl^2$ et $C^3O^3Ct^2Cl^4$. Ainsi, avec un semblable produit j'ai eu :

Matière..................	0,5745
Platine..................	0,3766

soit platine pour 100, 65,55.

2° Le même produit brut, fusible vers 135 degrés, a été maintenu pendant un heure à une température de 150 degrés dans un courant d'oxyde de carbone pur. Le gaz a été absorbé en proportions notables. Le liquide orangé au début a pris une teinte jaune pâle et se fige par refroidissement en une masse de longues aiguilles presque incolores, en même temps il se sublime des aiguilles blanches. Ainsi modifié, le corps fond à 142 degrés et renferme :

I.	Matière....................	1,0194
	Platine....................	0,620
II.	Matière....................	1,3935
	Acide carbonique...........	0,364

soit pour 100 :

	I.	II.
Platine	60,81	»
Carbone	»	7,11

nombres qui s'accordent avec la formule $C^2O^2PtCl^2$.

Ces expériences mettent donc hors de doute l'existence des deux composés $COPtCl^2$ et $C^2O^2PtCl^2$, dont je n'avais pas encore parlé dans ma première Note, présentée il y a deux ans à l'Académie des Sciences. Je propose pour eux les noms de *chloroplatinite de carbonyle* et de *chloroplatinite de dicarbonyle*. Il est facile de passer de l'un à l'autre : en saturant le premier par l'oxyde de carbone à 150 degrés on obtient le second, qui, chauffé à 250 degrés dans un courant de gaz inerte, perd CO et donne le premier.

Quant au composé intermédiaire $C^3O^3Pt^2Cl^4$ résultant de l'union d'une molécule de chlorure platinosocarbonyle avec une molécule de chlorure platinosodicarbonyle, il se forme en quantités notables lorsqu'on sublime l'un des composés précédents à 250 degrés dans un courant d'oxyde de carbone ou que l'on fait passer ce gaz sur du chlorure de platine ($PtCl^2$), chauffé à 250 degrés. On ne peut le considérer comme un mélange des deux corps précédents, attendu qu'il fond à 130 degrés environ, température inférieure au point de fusion de $COPtCl^2$ (195 degrés), et de $C^2O^2PtCl^2$ (142 degrés).

Lorsqu'on maintient $C^2O^2PtCl^2$ à 210 degrés, il perd de l'oxyde de carbone, et le point de fusion s'abaisse à 130 degrés.

Sublimé dans un courant d'oxyde de carbone pur, à 240 degrés, le composé $COPtCl^2$ a donné :

Matière	0,900
Platine	0,559

platine pour 100, 62,11; nombre qui se rapporte, comme

tous ceux fournis par le produit de l'action de CO sur $PtCl^2$ à 250 degrés, à un mélange de $C^3O^3PtCl^4$ dominant avec CO^2PtCl^2. Dans aucune des circonstances mentionnées ci-dessus, on n'obtient le produit $C^3O^3Pt^2Cl^4$ à l'état de pureté, mais nous avons vu plus haut que le chlorure de carbone permet de l'isoler, en recueillant les cristaux des premiers épuisements. En raison de sa composition, ce corps peut être appelé chloroplatinite de sesquicarbonyle.

Ainsi, en résumé, en variant les conditions de température et en se plaçant tantôt en présence d'une atmosphère d'oxyde de carbone, tantôt en présence d'un gaz inerte, on obtient trois combinaisons d'oxyde de carbone et de protochlorure de platine :

$COPtCl^2$,	chloroplatinite de carbonyle,
$C^2O^2PtCl^2$,	chloroplatinite de dicarbonyle,
$C^3O^3Pt^2Cl^4$,	chloroplatinite de sesquicarbonyle.

Chloroplatinite de carbonyle, $COPtCl^2$. — Corps solide, jaune d'or ou jaune-orangé, fusible à 195 degrés en un liquide transparent rouge-orangé; se sublime à 240 degrés dans un courant d'acide carbonique sous forme de longues aiguilles jaune d'or.

L'eau le décompose à froid en acide chlorhydrique, acide carbonique et platine,

$$COPtCl^2 + H^2O = CO^2 + Pt + 2ClH.$$

Cependant le platine précipité sous forme de noir ne représente que 50 pour 100 environ du poids de la matière employée, comme le montrent les résultats suivants :

Matière....................	0,742
Platine précipité par l'eau....	0,365
Platine total...............	0,495

d'où :

Platine précipité par l'eau....	49,1
Platine total...............	66,6

Le liquide filtré après précipitation par l'eau est incolore; une faible portion du platine qu'il renferme encore est précipitable par l'hydrogène sulfuré; une autre portion ne peut être obtenue que par évaporation et calcination du résidu. L'action de l'eau est donc plus complexe que ne l'indique l'équation précédente qui ne formule que la décomposition principale.

L'alcool le décompose avec mise en liberté de platine et formation probable d'éther chloroxycarbonique. A une température élevée (300 à 400 degrés), il se décompose d'après l'équation

$$COPtCl^2 = Pt + COCl^2;$$

une portion de la matière se sublime en même temps.

Le chlorure de carbone CCl^4 le dissout à chaud et le laisse déposer par refroidissement en aiguilles.

Je prépare, en chauffant à 250 degrés, dans un courant lent d'acide carbonique, le produit brut de l'action de CO sur $PtCl^2$ à 250 degrés.

Chlorure de platinosodicarbonyle ou chloroplatinite de dicarbonyle, $C^2O^2PtCl^2$. — Corps solide jaune clair en masse, et presque incolore lorsqu'il est sublimé; fond à 142 degrés en un liquide jaune transparent qui se solidifie en une masse cristalline composée de longues et belles aiguilles. A 150 degrés, dans un courant d'oxyde de carbone, il se sublime lentement en aiguilles blanches. L'humidité de l'eau le noircit instantanément avec mise en liberté de platine. L'eau le décompose en acide chlorhydrique, platine, acide carbonique et oxyde de carbone :

$$C^2O^2PtCl^2 + H^2O = 2\,Cl\,Pt + H + CO + CO^2;$$

à 210 degrés, il perd de l'oxyde de carbone, son point de fusion s'abaisse et l'on obtient le composé intermédiaire,

$$2(C^2O^2PtCl^2) = CO + C^3O^3PtCl^4;$$

chauffé dans un courant de chlore sec à 150 degrés, il dé-

gage de l'oxychlorure de carbone et il reste un liquide rouge foncé qui ne se fige que vers 120 degrés en une masse rouge amorphe et transparente. Ce produit a donné :

Platine......................	66,4
Chlore......................	22,4

et représenterait un isomère ou un polymère du chloroplatinite de carbonyle.

Chloroplatinite de sesquicarbonyle, $C^3O^3Pt^2Cl^4$. — Corps solide jaune-orangé, fusible à 130 degrés. A 250 degrés, il perd CO et se convertit en $COPtCl^2$. L'eau et l'alcool le décomposent avec mise en liberté de platine. Dans le premier cas, la réaction peut être représentée par l'équation

$$C^3O^3Pt^2Cl^4 + 2H^2O = 4ClH + Pt^2 + CO + 2CO^2.$$

Il est à remarquer que les composés $C^2O^2PtCl^2$ et $C^3O^3Pt^2Cl^4$, qui tous deux tendent à perdre CO par la chaleur et convergent vers le composé plus stable $COPtCl^3$, sont stables en présence d'une atmosphère d'oxyde de carbone dans des conditions de température où ils se décomposeraient en présence d'un gaz inerte. Ces résultats s'accordent avec les phénomènes généraux de dissociation. Quant à la constitution de ces corps, il est facile de s'en rendre compte dans la théorie de l'atomicité.

Le protochlorure de platine est diatomique et peut neutraliser deux affinités de l'oxyde de carbone en donnant le composé le plus stable,

$$CO == PtCl^2.$$

Pour le chloroplatinite de dicarbonyle, il faut admettre que les deux affinités de $PtCl^2$ sont saturées chacune par une affinité de CO et que les deux affinités restantes des deux CO se neutralisent mutuellement :

$$PtCl^2 \begin{matrix} \diagup - CO \diagdown \\ \diagdown - CO \diagup \end{matrix}$$

Enfin, pour le composé intermédiaire chloroplatinite de sesquicarbonyle, on aurait

$$PtCl^2 \left\langle \begin{array}{l} -\ CO\ -\ \ PtCl^2 \\ -\ CO-CO \diagup \end{array} \right.$$

Après avoir établi par des expériences concluantes la composition des combinaisons de l'oxyde de carbone avec le chlorure de platine, je me propose d'étudier dans un Mémoire subséquent les dérivés de ces corps.

Dans le courant de mes expériences, j'ai eu l'occasion d'étudier une combinaison non encore décrite de perchlorure de platine et d'alcool, que l'on obtient en opérant dans le vide, à la température ordinaire et au-dessus de l'acide sulfurique, une solution de chlorure de platine dans l'alcool absolu. La dessiccation complète exige un vide sec assez parfait maintenu pendant dix à quinze jours. Il reste une masse cristalline jaune-rougeâtre, extrêmement déliquescente, et qui commence déjà à se décomposer à 50 degrés.

Soumise à l'analyse, elle a donné des nombres qui conduisent à la formule $PtCl^4 . 2C^2H^6O$:

I.	Matière	0,581
	Acide carbonique	0,242
	Eau	0,162
II.	Matière	0,656
	Platine	0,296
III.	Matière	0,632
	Chlorure d'argent	0,855

	Théorie.	I.	II.	III.
Platine	45,7	»	45,1	»
Carbone	11,16	11,35	»	»
Hydrogène	2,78	3,09	»	»
Chlore	32,94	»	»	33,7

ACTION DES HALOIDES LIBRES ET DE QUELQUES CHLORURES SUR LA GLUCOSE;

Par M. A. COLLEY.

Les quelques connaissances que nous possédons sur l'action des haloïdes sur la glucose prouvent que ces corps la détruisent sans donner de produits définis. Mais les expériences qui ont été faites à ce sujet ont eu pour objet l'action de ces corps sur la glucose en présence de l'eau. La destruction complète d'un corps aussi oxydable que la glucose par des agents d'oxydation aussi puissants que le chlore et le brome en présence de l'eau n'a rien qui surprenne. En l'absence de l'eau, l'action des haloïdes sur les composés organiques présente, en général, un autre caractère. C'est pourquoi j'ai cru utile de soumettre à un examen minutieux l'action sur la glucose anhydre, $C^6H^{12}O^6$ ($C = 12$, $O = 12$,...), du chlore, du brome et de l'iode secs.

Pour les expériences décrites dans ce Mémoire, j'employais de la glucose purifiée comme il suit : de la glucose (dextrogyre) du commerce a été dissoute dans de l'alcool marquant 90-95 pour 100, puis abandonnée à l'évaporation spontanée à la température ordinaire. Les cristaux obtenus par cette première cristallisation ont été lavés à l'alcool, puis soumis une seconde fois à la même opération. La glucose ainsi purifiée présente l'aspect d'une poudre fine blanche. Pour la déshydrater complétement, on la séchait dans le vide à côté de l'acide sulfurique, puis on la soumettait à l'action d'un courant d'air sec à la température de 55-60 desgrés, qu'on élevait vers la fin jusqu'à 100 degrés.

A la température ordinaire, le chlore n'agit point sur la glucose anhydre. Celle-ci restait pendant plusieurs jours

dans un courant de chlore sec, sans changer ni de poids ni autrement; elle était complétement insoluble dans l'éther, facilement soluble dans l'eau, ne contenait pas de chlore, conservait sa réaction neutre, etc. La présence de la moindre quantité d'eau dans la glucose ou dans le chlore, donne lieu à un léger dépôt de vapeurs dans le tube abducteur de l'appareil.

Quand on élève la température, il n'y a rien de changé au commencement [1]. A 80 degrés, la glucose reçoit une faible teinte jaune-verdâtre, mais rien ne change en outre jusqu'à 112 degrés. A cette température, il se produit tout d'un coup une réaction très-vive : la glucose noircit, se boursoufle, et il reste une masse charbonneuse qui ne réduit plus le tartrate cupropotassique.

Le brome agit d'une manière tout à fait analogue. Les tubes scellés, qui contenaient le mélange, éclataient régulièrement dès que la température atteignait 80 degrés, et il était impossible d'arrêter la réaction en refroidissant le tube, sans que le contenu ne se carbonisât complétement.

L'iode, à ce qu'il paraît, ne réagit point avec la glucose anhydre. Les tubes scellés, qui contenaient les deux corps, restaient plusieurs mois exposés au soleil à la température ordinaire, sans qu'il survînt aucun changement dans leur contenu. L'action prolongée d'une température de 80 degrés donne les mêmes résultats négatifs.

En présence de l'eau de cristallisation, le chlore agit sur la glucose dès la température ordinaire. Mais comme l'action des haloïdes sur ce corps en présence de l'eau est déjà connue, je n'ai pas cru nécessaire de m'arrêter là dessus.

L'action du gaz chlorhydrique sec sur la glucose anhydre n'a pas été, de ma part, l'objet d'un examen aussi minu-

---

[1] Pendant cette expérience, on arrêtait la température pour une demi-heure, de 5 en 5 degrés, à partir de la température ordinaire.

tieux que l'action du chlore, car les phénomènes sont tout à fait analogues. A la température ordinaire, le gaz chlorhydrique n'agit point sur la glucose anhydre, car, après un contact de deux heures, le poids de celle-ci n'avait pas changé. En élevant la température, on remarque que la glucose commence à brunir et, après être restée pendant trois heures dans un courant de gaz chlorhydrique à la température de 70 degrés, elle devient tout à fait noire en conservant son état de poudre sèche. Le poids en a diminué très-peu (1,57 pour 100). Traitée avec de l'éther, cette poudre noire ne lui céda rien de soluble. Dans la suite, j'ai eu occasion de me convaincre que l'acide chlorhydrique, au moment de sa formation, agit de la même manière sur la glucose : il la carbonise.

Le trichlorure de phosphore, à ce qu'il paraît, ne réagit point avec la glucose anhydre. Avec le pentachlorure, il y a réaction. Il se forme un produit très-coloré, presque complétement soluble dans l'eau. A en juger d'après la marche de cette réaction, j'espére trouver les circonstances nécessaires pour lui donner une marche régulière.

Le chlorure d'acétyle réagit avec la glucose anhydre d'une manière si nette, qu'il m'a été possible de séparer tous les produits de cette réaction et de les déterminer quantitativement. La réaction se produit à la température ordinaire et est accompagnée d'un dégagement de chaleur. A cause de la grande volatilité du chlorure d'acétyle, la réaction a été effectuée dans des tubes scellés. La réaction ne commence jamais à l'instant du mélange des deux corps, ce qui fait qu'on a tout le temps nécessaire pour remplir et fermer les tubes.

Si la glucose était complétement anhydre, et si pour 1 équivalent de celle-ci, $C^6H^{12}O^6$, il y avait au moins 5 équivalents de chlorure d'acétyle, on obtenait un produit présentant l'aspect d'une masse incolore et transparente. Si pour 1 équivalent de glucose on avait pris moins de

5 équivalents de chlorure d'acétyle, une partie du sucre restait non dissoute, brunissait, et au bout d'un certain temps, toute la masse se colorait en noir. Si l'on avait pris plus de 5 équivalents de chlorure d'acétyle sur 1 de glucose, le surplus ne prenait pas part à la réaction.

Quand on ouvre le tube après la réaction, il s'y manifeste une forte pression, produite par du gaz chlorhydrique, et le contenu du tube est projeté en dehors, si l'on n'a pas eu soin de refroidir celui-ci dans un mélange réfrigérant avant de l'ouvrir. Quand le développement du gaz a cessé, on dissout dans le chloroforme [1], on agite avec une solution de carbonate de soude pour neutraliser les acides libres, on filtre la solution chloroformique et on la dessèche en y jetant quelques fragments de chlorure de calcium fondu, puis on évapore à siccité. On éloigne les dernières traces de chloroforme en mettant la substance sous la cloche de la machine pneumatique sur un bain de sable chauffé.

Le corps ainsi purifié présente l'aspect d'une masse demi-liquide, incolore et transparente; il est sans odeur et d'un goût fortement amer. L'eau ne le dissout pas et ne le mouille pas même. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu soluble à froid dans le sulfure de carbone; à son point d'ébullition, ce liquide en dissout beaucoup plus et le corps s'en dépose par le refroidissement, en gouttelettes. La benzine n'en dissout que des traces.

Il dévie le plan de polarisation à droite $[\alpha]j = +147^\circ$. La détermination du pouvoir rotatoire a été faite au moyen d'un saccharimètre Soleil, fabriqué par M. Duboscq. Comme la substance est insoluble dans l'eau et qu'il fallait faire ces déterminations dans des solutions alcooliques, on pre-

[1] On ne peut pas employer l'éther au lieu du chloroforme, car il se forme de l'éther acétique, dont il est fort difficile, après, de débarrasser la substance.

nait pour les calculs la formule

$$[\alpha]j = \frac{\alpha\nu}{lp},$$

où p égal au poids de la substance, exprimé en grammes, ν égal au volume de la dissolution, l égal à la longueur de la colonne liquide, en décimètres, et α égal à l'angle de déviation. Pour le sacharimètre-Soleil, cette formule se change (n étant le nombre observé de divisions du saccharimétre) en

$$[\alpha]j = \frac{24n\nu}{lp\,100};$$

car 100 de ces divisions équivalent à une déviation de 24 degrés. Voici les nombres observés qui ont servi pour le calcul du pouvoir rotatoire de la substance en question au moyen de cette formule :

$$\nu = 34; \quad p = 2,1728; \quad l = 2;$$
$$n = 78,3;\ 78,4\ 78,4;\ 78,3;\ 78,35;\ 78,35;$$
$$\text{moyenne} = 78,35.$$

D'où l'on a

$$[\alpha]j = 147^{\circ},1.$$

Dissous dans de l'alcool, ce corps donne, avec l'azotate d'argent, un précipité de chlorure d'argent qui contient tout le chlore du composé. Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il développe l'odeur de l'éther acétique. Chauffé avec du tartrate cupropotassique, il donne un précipité abondant de protoxyde de cuivre. Il cristallise, mais fort difficilement; et malgré tous les soins, je n'ai pas pu constater les circonstances nécessaires pour cela. Pendant mes travaux, la cristallisation dudit corps ne s'est effectuée que deux fois. Une fois, une partie de la masse seulement a cristallisé. L'autre fois, quelques jours après son épuration, la substance, de visqueuse et transparente, devint tout d'un coup cristalline, présentant alors

l'aspect d'un amas de cristaux parfaitement secs, et les parois du vase dans lequel se trouvait la substance étaient couverts de dessins cristalliques continus et homogènes. A l'abri de l'humidité, le corps se conserve sans s'altérer; mais à l'air il commence bientôt à se décomposer, devient liquide et possède alors une forte odeur d'acide acétique. Chauffé avec de l'eau en vases clos, il se décompose et noircit. Soumis au même traitement dans des vases plats, à l'air libre, il reste incolore et régénère de la glucose.

Quand on soumet ce corps à la distillation dans le vide, on remarque les phénomènes suivants (la pression était de 5 à 10 millimètres) : la masse devient de plus en plus liquide, et commence à bouillir vers 150 degrés; entre 150 et 240 degrés, il passe dans le récipient une masse visqueuse, fortement colorée au commencement de la distillation, presque incolore vers la fin. Dans la cornue, il reste du charbon et un corps blanc, cristallin, volatil sans décomposition, à une température supérieure à 250 degrés. La masse qui s'était rassemblée dans le récipient contenait du chlore, de l'acétyle et de la glucose, et en général par ses réactions et sa solubilité dans les différents liquides (le corps n'a pas été analysé), présentait la plus grande ressemblance avec la substance primitive qui avait servi pour la distillation. La détermination approximative du pouvoir rotatoire de celle-ci a donné

$$[\alpha]j = 71^\circ.$$

Pendant la distillation, il ne se dégage point de gaz non absorbable par la potasse solide.

La substance qu'on obtient par la réaction du chlorure d'acétyle sur la glucose commence facilement à se décomposer en présence de l'eau; c'est pourquoi son analyse donnait des nombres C, H et Cl, qui ne concordaient pas assez d'une analyse à l'autre. Ce n'est que par une prompte dessiccation de la solution chloroformique après le lavage

que je suis parvenu à les obtenir constants à 0,5 ou 0,75 pour 100 près pour le carbone, qui oscillait le plus.

La combustion de la substance pour la détermination de C et de H a été effectuée au moyen du gaz oxygène. Le tube à combustion était rempli aux deux tiers de chromate de plomb, et la substance à analyser se trouvait dans une petite nacelle en platine. Pour la détermination du chlore, j'employais d'abord la méthode de M. Carius, qui consiste à traiter la substance à analyser par de l'acide azotique en vases clos. Mais comme des expériences comparatives ont montré que, pour le corps en question, cette méthode fournit les mêmes nombres que la précipitation directe du chlorure d'argent d'une dissolution du corps à analyser dans l'alcool, j'ai préféré la méthode la plus simple.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. 0,2299 de substance ont donné

$$0,3812 \text{ de } CO_2 \quad \text{et} \quad 0,1080 \text{ de } H_2O;$$

ce qui correspond à

$$C = 0,1039 = 45,22 \text{ p. } 100; \quad H = 0,0128 = 5,22 \text{ p. } 100.$$

II. 0,2850 de substance ont donné

$$0,10,82 \text{ de } AgCl;$$

ce qui correspond à

$$Cl = 0,0267 = 0,39 \text{ pour } 100.$$

Ces nombres se rapportent à la substance cristallisée, dont il a été parlé plus haut. La cristallisation de la substance à analyser m'a paru offrir plus de garantie pour sa pureté qu'une coïncidence, accidentelle peut-être, avec les nombres théoriques; c'est pourquoi, parmi les analyses de ce corps, j'ai choisi celle-là pour la reproduire ici.

Les termes entre lesquels oscillaient les nombres fournis par l'analyse d'échantillons de ce corps, provenant de différentes opérations, n'étaient pas très-éloignés. Je ne crois

pas nécessaire ds reproduire ici la description détaillée de ces analyses, dont le nombre s'élève à plus de trente.

Je mentionnerai seulement que les nombres, pour le carbone, ont oscillé entre 44,5 pour 100; pour le chlore, entre 8,4 et 9,9 pour 100 : la quantité d'hydrogène était constante à 0,1 pour 100 près. Ces écarts ne paraîtront pas grands, si l'on prend en considération l'état visqueux de la substance; d'ailleurs, avec l'amélioration de la méthode d'épuration de la substance, les nombres tendaient visiblement vers une limite désignée par les nombres théoriques reproduits plus loin.

Outre le corps qui a été décrit ci-dessus, il se forme, pendant la réaction du chlorure d'acétyle sur la glucose, des produits liquides et gazeux. Si, après la réaction, on soumet à la distillation le contenu du tube où la réaction s'est opérée, il passe dans le récipient une petite quantité d'un liquide incolore et acide. Ce liquide est de l'acide acétique cristallisable. Il en possède l'odeur, le point d'ébullition (approximativement), se mêle à l'eau instantanément, et s'obtient sous forme de cristaux, si l'on a soin de refroidir le récipient avec de la glace pendant la distillation. Le point d'ébullition n'a pu être déterminé exactement, car on obtient très-peu de liquide ; le liquide bout entre 115 et 120 degrés. Ces propriétés montrent notamment que ce n'est pas de l'anhydride acétique.

La quantité d'acide acétique qui se forme pendant la réaction a été déterminée par distillation. L'exactitude de cette détermination, par la distillation de l'acide du sein d'une masse épaisse, peut soulever des doutes; c'est pourquoi je donnerai la description détaillée de l'opération, dans l'espoir d'inspirer la même confiance en l'exactitude des résultats, que j'ai eu moi-même, après de longs tâtonnements, dans le perfectionnement de la méthode d'opération. La méthode à laquelle je me suis arrêté est la suivante :

Le vase A, dans lequel devait s'effectuer la réaction, se composait d'un gros tube de verre d'environ 1 centimètre de diamètre, dont l'un des bouts était ouvert, et l'autre se terminait par une boule d'environ 4 centimètres de diamètre. A ce tube était soudé latéralement un autre tube plus étroit *b*, recourbé comme le montre la figure; le bout de ce tube était étiré et fermé à la lampe. Après avoir pesé cet appareill vide, on y introduisait la glucose, qu'on séchait encore une fois dans l'appareil même en chauffant à 100 degrés, et en y faisant passer un courant d'air sec; puis on pesait de nouveau.

Après avoir introduit la quantité nécessaire de chlorure d'acétyle, on étirait et on fermait à la lampe le bout *c* de l'appareil, et l'on pesait encore une fois. On connaissait ainsi exactement la quantité de glucose et de chlorure d'acétyle employés pour la réaction. L'appareil, ainsi fermé de toute part, fut plongé dans de l'eau, pour éviter un échauffement trop fort et abandonné à la température ordinaire. Quand la réaction était terminée, on réunissait, au moyen d'un tube *b* avec le tube DD, assez large pour que le tube *b* puisse y entrer, et recourbé comme le montre la figure (le reste de l'appareil se rapporte à la détermination des produits gazeux, décrite plus loin).

Le tube DD était plongé dans un vase contenant de la glace. L'appareil étant ainsi disposé, on refroidissait, en l'entourant d'un mélange réfrigérant, le ballon A; puis on cassait à travers le caoutchouc la pointe effilée du tube *b*, et on laissait s'échapper le gaz en réchauffant peu à peu le ballon A. Quand le développement du gaz était terminé, on faisait glisser le bout du tube *b* dans le tube D, sans ôter le caoutchouc, puis on coupait la pointe effilée *c* du ballon et on introduisait dans l'ouverture qui s'était produite un tube très-étroit *f*, qu'on enfonçait jusqu'au-dessus du niveau du liquide. L'espace entre le tube *f* et le col du ballon était fermé par un tube de caoutchouc. Alors

on plongeait le ballon A dans un vase contenant une dissolution concentrée de chlorure de calcium (point d'ébullition 130 degrés et au-dessus) et muni d'un couvercle de fer-blanc, et on distillait en faisant passer par le tube *f* un courant très-lent d'air sec. La température du bain de chlorure de calcium était maintenue entre 120 et 130 degrés. Le rapport entre les dimensions du ballon et la quantité de liquide qu'il contenait était tel, que, pour un diamètre de la surface liquide d'environ 3 centimètres, la plus grande profondeur était de 0,75 à 1 centimètre. La distillation terminée, on pèse le tube DD, puis on évapore le liquide qu'il contient en échauffant le tube et en y faisant passer un courant d'air, et l'on pèse de nouveau. La différence des deux pesées donne la quantité d'acide acétique qu'il contenait.

Mais c'est en examinant la marche même de l'opération que l'on trouve les points d'appui pour juger de l'exactitude des nombres fournis par elle. Le fait est que, pendant la distillation, le tube *b* et la partie correspondante du tube D sont mouillés par le liquide qui distille. Quand l'opération finit, ils deviennent secs, et le temps pendant lequel s'effectue le passage de l'état mouillé à l'état sec est assez court pour qu'on puisse comparer ce phénomène avec le même phénomène se produisant pendant la distillation à sec de l'eau dans une cornue (sans courant d'air, comme de raison). La distillation se terminant d'une manière aussi brusque, il ne peut pas y avoir de doutes, qu'une quantité tant soit peu considérable d'acide acétique reste dans le ballon et échappe à la distillation. Que tout l'acide reste dans le tube DD et n'est pas entraîné plus loin, est démontré par la détermination des produits gazeux décrite plus loin, où l'excès de l'acidité du liquide, obtenu par l'absorption des gaz, sur la quantité de chlore qu'il contient, correspond assez bien à l'excès du chlorure d'acétyle employé.

De cette manière, il a été trouvé que, pour $1^{gr},0989$ de glucose, il s'est formé $0^{gr},3571$ d'acide acétique cristallisable, ce qui correspond à 1 équivalent (ou plus exactement 0,97) de ce dernier pour 1 équivalent de glucose.

Les produits gazeux de la réaction ont été rassemblés sur du mercure. Une solution de potasse, introduite dans l'eudiomètre, a absorbé tout le gaz. Le liquide obtenu ne contenait, outre l'excès de potasse, que du chlorure de potassium et une petite quantité d'acétate. Cet acétate provient, sans aucun doute, de l'excès de chlorure d'acétyle, qui n'avait pas pris part à la réaction et qui, par suite de sa grande volatilité, a été entraîné par le gaz chlorhydrique. La détermination de la quantité de ce gaz a été faite comme il suit.

A l'appareil, qui avait servi pour la détermination de l'acide acétique, s'ajoutaient les pièces suivantes : 1° un robinet de verre *k* pour modérer le premier élan du gaz au moment de l'ouverture du tube *b*; 2° deux appareils à boules *gg* (les mêmes qu'on emploie pour le dosage de l'azote en forme d'ammonique dans les composés organiques), contenant de l'eau pour absorber le gaz chlorhydrique et plongés dans de l'eau à zéro. Quand le développement du gaz s'était ralenti et avant de casser la pointe *c*, on produisait dans l'appareil, au moyen d'un aspirateur, une légère diminution de pression, pour qu'il ne se produise pas de perte de gaz au moment de l'ouverture de la pointe *c*. Le ballon A était rempli et fermé avec les précautions décrites plus haut, et le tube DD était, comme avant, entouré de glace. Vers la fin de l'opération, le ballon A était chauffé à 120 degrés, et on faisant passer un courant d'air à travers l'appareil.

On aurait pu, à la rigueur, faire le dosage de l'acide acétique et du gaz chlorhydrique dans la même opération. J'ai préféré les doser séparément, parce que le dosage de l'acide acétique réclame toute l'attention.

Quand l'opération était terminée, le contenu des deux appareils à boules était délayé avec de l'eau et divisé en deux parties égales. Une partie servait à déterminer toute la quantité d'acide qu'elle contenait, au moyen d'une solution titrée de potasse. Dans l'autre moitié, on dosait le chlore au moyen de l'azotate d'argent. Ces données servaient à calculer la quantité d'acide acétique qui s'était formée dans les appareils à boules, et de là la quantité de chlorure d'acétyle qui n'avait pas pris part à la réaction et avait été entraînée par le courant gazeux. On décomptait la quantité de chlore, correspondant à ce chlorure d'acétyle, de la quantité totale, et on obtenait ainsi la quantité de chlore développée pendant la réaction sous forme d'acide chlorhydrique. Les nombres obtenus sont les suivants :

Le ballon scellé contenait 1,0876 de glucose anhydre et 2,6789 de chlorure d'acétyle. Le rapport de 1 équivalent de $C^6H^{12}O^6$ à 5 équivalents de C^2H^3OCl aurait exigé 2,3715 de ce dernier pour la quantité indiquée de glucose. L'excès de chlorure d'acétyle = 0,3074.

Une moitié de liquide, provenant de l'absorption du gaz, a exigé pour sa neutralisation $17^{cc},1$ d'une solution normale de potasse, donc la totalité du liquide aurait exigé $34^{cc},2$. L'autre moitié a donné $2^{gr},1003$ de chlorure d'argent, ce qui correspond à 0,51958 de chlore, donc tout le chlore du liquide = 1,0392. Cette quantité de chlore aurait exigé pour sa neutralisation $29^{cc},27$ de solution normale de potasse. Les $4^{cc},93$ de cette solution, que le liquide a neutralisé en plus, équivalent à $0^{gr},212$ d'acétyle, qui correspondent à $0^{gr},1750$ de chlore. En décomptant ce nombre de la quantité totale, on a $0^{gr},8641$ de chlore, développés pendant la réaction comme HCl, ce qui fait 4,02 équivalents de HCl pour 1 de glucose. Des nombres cités se déduit aussi la quantité de chlorure d'acétyle, qui n'a pas pris part à la réaction = 0,387.

La détermination de l'acide chlorhydrique, d'après cette

méthode, ne présente pas de difficultés et les nombres qu'elle fournit étaient très-constants.

Les expériences décrites ci-dessus permettent de poser l'équation d'après laquelle se passe la réaction entre la glucose et le chlorure d'acétyle. Pour que la réaction soit complète, c'est-à-dire pour que la glucose employée y prenne part, il est indispensable que, pour 1 équivalent de celle-ci, $C^6H^{12}O^6$, il y ait au moins 5 équivalents de chlorure d'acétyle. Un excès de chlore ne prend pas part à la réaction. Ceci est prouvé principalement par la détermination de HCl décrite plus haut, où la quantité trouvée de chlorure d'acétyle, qui n'avait pas part à la réaction, diffère seulement de $0^{gr},08$ de la quantité calculée. Outre cela, j'ai fait l'analyse du produit non volatil de réactions effectuées entre des quantités très-différentes de glucose et de chlorure d'acétyle (jusqu'à 10 équivalents de celui-ci sur 1 de glucose), et le tube scellé, qui contenait les deux corps, a été exposé après la réaction à la température de 65 degrés, sans que les nombres pour le carbone, l'hydrogène et le chlore oscillent plus que d'une analyse à l'autre de la même substance. On peut conclure de là que la réaction du chlore d'acétyle sur la glucose se produit toujours entre 1 équivalent de celle-ci et 5 de chlorure.

Que le produit non volatil de la réaction n'est pas un mélange de plusieurs substances est démontré premièrement par sa cristallisation, et surtout par les dessins cristalliques continus sur les parois du vase. Deux substances, cristallisant à la fois dans ces circonstances, se seraient groupées autour de différents centres et n'auraient pas formé de dessins continus. Outre cela, les nombres fournis par les analyses étaient les mêmes, si la substance avait été traitée avec la solution alcaline pendant plusieurs jours, presque jusqu'à sa destruction complète, ou bien si elle n'avait été que légèrement lavée avec cette solution pour neutraliser les acides libres. Enfin la précipitation frac-

tionnée par le sulfure de carbone d'une solution de la substance dans le chloroforme ou l'éther donnait des précipités qui contenaient les mêmes quantités de C, H et Cl; la solution mère, qui reste de ces précipitations, évaporée à sec, laisse un résidu ayant la même composition centésimale que les précipités.

Pendant la réaction pour un équivalent de glucose $C^6H^{12}O^6$ il se forme quatre équivalents de HCl et un de $C^2H^4H^2$. Comme il prend part à la réaction 5 équivalents de chlorure d'acétyle, il faut en conclure que 4 équivalents d'acétyle $(C^2H^4O)^4$, et 1 de chlore restent combinés avec 1 équivalent de glucose. La réaction se passe donc d'après l'équation suivante :

$$C^6H^{12}O^6 + 5C^2H^3OCl = C^6H^7(C^2H^3O)^4O^5Cl + C^2H^4O^2 + 4HCl.$$

La formule

$$C^6H^7(C^2H^3O)^4O^5Cl = C^{14}H^{19}O^9Cl,$$

	Contient.	Trouvé.
C..........	45,84 p. 100	45,22 p. 100
H..........	5,18 »	5,22 »
Cl....... .	9,68 »	9,39 »
O..........	39,30 »	» »

Pour avoir une preuve de plus de l'exactitude de cette équation, j'ai déterminé la quantité de produit non volatil qui se forme pendant la réaction. 2^{gr},9730 de glucose ont donné 5^{gr},8897 de produit, l'équation exige 6^{gr},0533.

La réaction du chlorure d'acétyle avec la glucose est, comme on voit, analogue à la réaction correspondante de la glycérine. Le chlorure d'acétyle et la glycérine donnent de l'acétochorhydrine. En étendant sur les dérivés de la glucose la nomenclature introduite par M. Berthelot pour les dérivés de la glycérine, il faudra exprimer que le chlorure d'acétyle avec la glucose donnent de *l'acétochlorhydrose*.

Les expériences qui ont été décrites dans de Mémoire prouvent *que la glucose dextrogyre est un composé pentatomique,* c'est-à-dire qu'elle contient cinq restes, OH (oxhydryles), capables d'être échangés contre des restes d'acides, etc. Or la glucose contient 6 atomes d'oxygène, donc le sixième atome est combiné dans la molécule d'une autre manière, pas sous forme d'oxhydryle.

Par rapport à la position dans la molécule de ce sixième atome d'oxygène il se présente, théoriquement, deux cas possibles : ou bien cet atome d'oxygène est lié par ses deux atomicités à un seul et même atome de carbone, ou bien ses deux atomicités sont saturées par deux atomes différents de carbone. Dans le premier cas la glucose contiendrait le groupe aldehydique CHO, ou le groupe acétonique CO. L'absence de réaction avec les haloïdes ne permet pas d'admettre l'existence de l'un de ces deux groupes dans la glucose, car les aldéhydes et les acétones réagissent facilement avec les haloïdes. Dans le second cas, c'est-à-dire quand les deux atomicités de l'oxygène seraient saturés par deux atomes différents de carbone, et si ces deux molécules n'étaient liées entre elles que par l'oxygène, nous aurions pour la glucose une constitution analogue à celle des dialcools; seulement, comme le nombre d'atomes d'hydrogène combinés dans la molécule, pas sous forme d'oxydryles, est impaire (sept), les deux hydrocarbures, qui composeraient le radical complexe de la glucose, ne seraient pas identiques, comme dans les dialcools, mais différents. Si, au contraire, les deux molécules de carbone étaient liées, outre par l'oxygène, encore par leurs propres affinités, alors le radical de la glucose aurait une constitution analogue à celle de l'oxyde d'éthylène.

SUR LA TENSION SUPERFICIELLE DES LIQUIDES;

Par M. E. DUCLAUX,
Professeur suppléant à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

Les expériences de Girard ([1]) ont montré depuis longtemps que l'écoulement à travers un tube capillaire suffisamment long, de mélanges en proportions diverses d'alcool et d'eau, était toujours plus lent que celui de l'eau pure. Parmi tous ces mélanges, il en est un qui, d'après les travaux de Poiseuille ([2]), confirmés par ceux de Graham ([3]), coule plus lentement que les autres, et environ trois fois moins vite que l'eau pure : c'est le mélange correspondant à la formule $C^4H^6O^2 + 6HO$, et contenant 46 pour 100 d'alcool.

Si le tube capillaire dont on se sert se raccourcit de plus en plus et se rapproche ainsi des dimensions relatives d'un orifice en mince paroi, le maximum observé pour l'alcool à 46 degrés tend à s'effacer peu à peu, et la loi de Torricelli semble indiquer qu'à la limite il doit avoir entièrement disparu. Mais cette conclusion est incertaine, d'une part à cause de l'assimilation toujours possible d'un orifice en mince paroi à un tube très-aplati ; de l'autre, à cause du phénomène de contraction de la veine fluide qui intervient dans une mesure difficile à connaître *à priori*. J'ai donc cherché ce que disait à ce sujet l'expérience.

Je me suis servi pour la faire d'un tube gradué, à l'extrémité inférieure duquel je pouvais adapter des plaques de cuivre très-minces, d'épaisseur égale à $0^{mm},065$, et percées de trous de diamètres différents. Je faisais écouler dans tous les cas des quantités égales de divers mélanges alcoo-

---

([1]) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. I; 1816.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI; 1847.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. I; 1864.

liques, et je notais, sur un bon chronomètre à pointage, les temps d'écoulement. Voici le tableau des résultats obtenus. La première ligne horizontale indique les diamètres des trous circulaires dont je me suis servi.

	0mm,370.	0mm,463.	0mm,718.
Eau distillée..........	280",2	196",5	81",5
Alcool à 10°..........	283,0	191,7	80,0
» 20°..........	291,0	192,5	80,0
» 30°..........	295,6	192,8	80,2
» 40°..........	301,0	193,0	80,5
» 50°..........	302,2	193,6	80,5
» 60°..........	300,2	193,5	80,1
» 70°..........	297,0	191,4	80,0
» 80°..........	292,0	188,0	80,0
» 90°..........	287,0	187,5	79,8

On voit que, pour le premier de ces orifices, dont la largeur égale environ 6 fois l'épaisseur, les divers mélanges coulent d'autant plus lentement qu'ils sont plus voisins de l'alcool à 46 degrés, que je n'ai pas étudié. Pour le dernier orifice, dont la largeur égale plus de 10 fois l'épaisseur, l'effet est encore le même. Il est seulement beaucoup moins accusé.

Mais ici nous observons un effet que l'orifice intermédiaire met mieux en évidence, c'est l'augmentation très-sensible de la rapidité de l'écoulement quand on passe de l'eau à un alcool de degré quelconque, et cela malgré le ralentissement nécessairement produit sur tous ces alcools par les parois de l'ouverture. Il n'est pas douteux que, si l'on supprimait ce dernier effet, les différences entre les vitesses d'écoulement de l'eau et des divers alcools seraient plus considérables que celles qui sont inscrites au tableau. Il y a un moyen d'y arriver, c'est de se servir d'alcools très-déliés, qui coulent à peu près comme l'eau pure. Si la

cause qui accélère le mouvement des autres agit encore sur eux, elle y produira son plein effet. Ainsi, après avoir fait écouler au travers du second orifice de l'eau distillée qui coule en 193 secondes, je remplis le tube d'alcool à 80 degrés, je l'égoutte et j'y fais écouler de l'eau distillée : le temps d'écoulement tombe brusquement à 187 secondes. De nouvelle eau coule en $191^s,5$; puis je trouve successivement 192 et 193 secondes. Il est évident que les quantités d'alcool qui produisent ces effets sont insignifiantes et seraient très-difficiles à doser exactement.

Une très-faible quantité d'alcool active donc le passage de l'eau à travers un orifice en mince paroi, ce qui revient à dire qu'elle diminue la contraction de la veine fluide. Puis une fois cet effet produit, les divers mélanges alcooliques coulent d'autant plus lentement qu'ils sont plus voisins de 46 degrés, soit dans un sens, soit dans l'autre, et, dans les expériences ci-dessus, le plus lent coule encore plus vite que l'eau distillée. Le même fait paraît s'être rencontré fortuitement dans une expérience de Girard ([1]), et à plusieurs reprises dans celles de Hachette ([2]), sans attirer beaucoup l'attention de ces deux physiciens. Il a pourtant son importance, surtout au point de vue théorique de l'explication, encore incertaine, de la contraction de la veine fluide. L'augmentation sensible dans la rapidité de l'écoulement, produite par une quantité presque impondérable d'alcool, contredit en effet directement l'explication qui attribue la contraction de la veine à l'action de la pesanteur sur les diverses tranches fluides. Mais la contradiction est moins évidente avec les autres théories adoptées dans lesquelles interviennent les propriétés vaguement définies sous le nom de *cohésion* ou de *viscosité*.

Ce qu'on a dit de plus net sur la contraction de la veine

([1]) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. I, p. 199; 1816.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. III, p. 86; 1816.

fluide est l'assimilation, établie par Savart, entre les premières portions d'une veine qui sort d'un orifice et une goutte liquide qui se forme à l'extrémité d'un tube, assimilation très-juste à laquelle devait le conduire l'étude, si bien faite par lui, de la résolution d'une veine en gouttelettes ([1]).

Je cherchai donc si la présence de l'alcool avait quelque influence sur la grosseur des gouttes qui se forment à l'extrémité d'un tube de section donnée. Je pouvais me servir pour cela de l'ingénieux petit appareil que M. Salleron construit sous le nom de *compte-gouttes*, et qui lui sert à obtenir, avec un même liquide, des gouttes d'un poids toujours égal. Cet appareil est un petit ballon muni d'un orifice capillaire latéral par où le liquide échappe, et dont la section est telle que, lorsqu'on emploie l'eau distillée, le poids de chaque goutte est exactement de 50 milligrammes.

J'ai trouvé commode de donner à ce vase la forme d'une pipette graduée à 5 centimètres cubes, munie à sa partie

---

([1]) Je crois devoir indiquer ici un moyen très-simple, et que je n'ai trouvé décrit nulle part, d'observer la constitution de la veine fluide. Je me sers pour cela d'un liquide opaque, tel que de l'eau mêlée d'encre, que je fais écouler en filet mince et continu au moyen d'un siphon à écoulement constant ou par tout autre procédé, et je reçois la veine dans un vase large et peu profond rempli du même liquide coloré. L'appareil étant disposé devant une fenêtre un peu haute, ou devant un bec de gaz placé de telle manière que l'angle d'incidence des rayons lumineux soit voisin de 30 degrés, on aperçoit très-nettement, soit sur la veine elle-même, soit sur son image réfléchie dans le liquide, les gouttelettes dont elle est composée. Voici comment cela est possible. Chaque gouttelette, en tombant dans l'eau, produit une onde circulaire qui se propage à la surface du liquide. La portion de l'onde qui va du côté de la lumière doit naturellement paraître divisée en deux parties, l'une éclairée et brillante, l'autre noire et opaque. Ces deux moitiés de l'onde jouent le même rôle que le ruban à bandes alternativement blanches et noires, que Savart faisait mouvoir en sens inverse de la veine, et avec cet avantage, que la périodicité du mouvement des ondes est précisément réglée par la périodicité du mouvement des gouttes, de telle sorte qu'on n'a pas à s'occuper de l'ajustement de l'expérience. Le phénomène est d'une grande netteté avec le mercure, et pourrait se prêter à des essais de projection.

inférieure de l'orifice précédent, et pouvant, par conséquent, lorsqu'elle est pleine d'eau, donner 100 gouttes de ce liquide. Or, si je répète avec cette pipette l'expérience faite plus haut avec les orifices en mince paroi, c'est-à-dire si, après avoir humecté ces parois d'alcool à 90 degrés et l'avoir vivement secouée pour chasser les dernières gouttes de ce liquide, je la remplis d'eau, je trouve que celle-ci donne 110 gouttes au lieu de 100. De nouvelle eau donne 102 gouttes, puis le nombre retombe à 100 et s'y maintient.

De très-faibles quantités d'alcool diminuent donc la grosseur des gouttes, absolument comme dans les expériences précédentes elles diminuaient la contraction de la veine fluide. Mais ici le phénomène est plus net, plus accusé et plus constant, et le nombre des gouttes fournies par un liquide alcoolique de titre quelconque est toujours le même à la même température. Si bien que, pour transformer ma pipette compte-gouttes en alcoomètre, il suffisait de chercher la loi numérique qui reliait à chaque température le nombre des gouttes fournies par un liquide à sa teneur en alcool. Dans ce but, j'ai composé avec soin, et au moyen d'un alcoomètre étalon, des mélanges alcooliques à divers titres, que j'ai étudiés à des températures différentes, au moyen de la pipette décrite plus haut. Voici la table qui résume les résultats obtenus. Les nombres inscrits en face de chaque degré alcoolique sont les nombres de gouttes que fournit un alcool à ce degré, à la température inscrite en tête de la colonne correspondante.

TITRES alcooliques.	5°	7°,5	10°	12°,5	15°	17°,5	20°
0,00	98,0	98,5	99,0	99,5	100,0	100,5	101,0
0,25	100,0	100,5	101,0	101,5	102,0	102,5	103,0
0,5	101,5	102,0	102,5	103,0	103,5	104,0	104,5
0,75	103,5	104,0	104,5	105,0	105,5	106,0	106,5
1,00	105,0	105,5	106,0	106,5	107,0	107,5	108,0
2,00	110,5	111,0	111,5	112,0	113,0	113,5	114,5
3,00	115,5	116,0	116,5	117,0	118,0	119,0	120,0
4,00	119,5	120,5	121,0	122,0	123,0	124,0	125,0
5,00	123,5	124,5	125,0	126,0	127,0	128,0	129,0
6,00	127,0	128,0	129,0	130,0	131,0	132,0	133,0
7,00	130,0	131,0	132,0	133,0	134,0	135,5	136,5
8,00	133,0	134,0	135,5	136,5	137,5	139,0	140,0
9,00	137,0	138,0	139,0	140,0	141,5	142,5	144,0
10,00	140,5	141,5	142,5	144,0	145,0	146,0	147,5
11,00	143,5	144,5	146,0	147,0	148,5	150,0	151,0
12,00	146,5	148,0	149,0	150,5	151,5	153,0	154,5
13,00	149,5	151,0	152,0	153,5	154,5	156,5	157,5
14,00	152,5	153,5	154,5	155,5	157,0	159,5	160,5
15,00	155,0	156,5	157,5	158,5	160,0	161,5	163,0
20,00	169,5	171,0	172,5	174,0	175,5	176,5	177,5
30,00	200,0	201,0	202,0	203,0	204,0	204,5	205,0
40,00	225,5	226,0	226,5	227,0	227,5	228,0	228,5
50,00	240,0	240,5	241,0	241,5	242,0	242,5	242,5
60,00	248,0	248,5	249,0	249,5	249,5	250,0	250,0
70,00	253,0	253,0	253,5	254,0	254,0	254,5	254,5
80,00	256,0	256,0	256,5	256,5	257,0	257,0	257,5
90,00	258,0	258,5	258,5	259,0	259,0	259,5	260,0

On voit qu'à mesure que le titre alcoolique s'élève, le nombre des gouttes va en croissant rapidement d'abord, plus lentement ensuite de zéro à 15 degrés; et comme l'appareil fonctionne avec une régularité telle, que les expériences concordent toutes à moins d'une demi-goutte près, on voit que, dans ces limites, on peut se servir de la pipette comme d'un alcoomètre qui donnerait à peu près le $\frac{1}{10}$ de degré.

La sensibilité est encore plus grande pour les liquides

très-pauvres en alcool. Par exemple, entre l'eau pure et l'alcool à 1 degré, on voit qu'il y a une différence de sept gouttes. On peut donc, en partant de ce qui a été dit plus haut, apprécier sûrement dans ce cas le $\frac{1}{14}$ de degré, et comme la pipette ne contient que 5 centimètres cubes de liquide, la quantité d'alcool qu'elle permet de déceler d'une façon certaine est de $\frac{5}{1400}$ de centimètre cube, ou bien d'environ 3 millimètres cubes, quantité presque impondérable qu'aucun alcoomètre n'accuserait. Tous ceux qui se sont servis de ces instruments savent en effet que les indications en sont très-variables lorsqu'il y a peu d'alcool dans une liqueur, et qu'alors la plus faible trace de matière grasse sur les parois de l'éprouvette ou sur la tige de l'alcoomètre intervient pour fausser les résultats. Au lieu d'être paresseux dans ces limites, le nouvel alcoomètre acquiert, au contraire, sa plus grande sensibilité, et si l'on songe que les faibles quantités d'alcool qu'il permet de doser peuvent toujours être retirées au moyen du procédé des distillations successives d'un volume de liquide presque indéfini, on comprendra que, dans certains cas, il pourra rendre des services.

Un exemple va montrer du reste ce qu'on peut en attendre sous ce rapport. Dans un alambic ordinaire contenant 15 litres d'eau, j'introduis $0^{cc},02$ d'alcool absolu. Je recueille à la distillation 5 litres d'eau, que je réduis, par des distillations successives, au volume de $5^{cc},6$, et j'étudie ce dernier liquide au compte-gouttes. Je trouve qu'il donne $102^{go},5$ à 15 degrés. Ce qui correspond, d'après la table précédente, à 0,32 pour 100 d'alcool. Le volume d'alcool contenu dans les $5^{cc},6$ est donc de $0^{cc},019$. On a donc retrouvé, à $\frac{1}{20}$ près, tout l'alcool contenu dans 750000 fois son poids d'eau.

Le maniement de ce petit instrument est du reste très-facile. On le remplit, par aspiration ou autrement, des liquides à étudier, que l'on amène à affleurer au trait supérieur de la pipette; on essuie avec soin l'ajutage inférieur

pour qu'il se maintienne sec pendant la durée de l'écoulement, et, après avoir établi l'appareil sur un support fixe, on commence à compter les gouttes, ce qu'il est facile de faire presque sans attention, à cause de la régularité de leur chute. Lorsque l'écoulement est terminé, si la dernière goutte ne se détache pas, mais si elle est assez volumineuse, on la compte comme entière. Dans le cas contraire, on compte comme une demi-goutte tout le liquide qui reste retenu dans la pipette par des phénomènes de capillarité. On tient d'ailleurs compte de la température, au moyen de la table dressée ci-dessus. On voit que les variations auxquelles la température donne lieu sont très-sensibles dans les degrés inférieurs de l'échelle alcoométrique, c'est-à-dire dans les limites dans lesquelles le fonctionnement de la pipette alcoométrique est le plus sûr et le plus régulier. Le même appareil s'applique du reste sans modifications au dosage de l'alcool dans les vins, ou de l'acide acétique dans les vinaigres, je décrirai plus tard les conditions de son emploi pour cet usage. Pour le moment, je ne l'applique qu'au dosage des mélanges d'alcool et d'eau.

J'ajouterai qu'à raison de leurs dimensions constantes, toutes ces pipettes alcoométriques sont comparables entre elles. Cette qualité est importante, et son absence est probablement ce qui a nui à l'extension d'un petit appareil construit sur le même principe que je viens de décrire, et proposé par MM. Limousin et Le Berquier [1]. Cet appareil n'a du reste été accompagné, à ma connaissance, d'aucune table, et, à l'usage, je l'ai trouvé embarrassant et peu régulier dans ses indications. Je crois que ce défaut tient surtout à ce que les constructeurs ne se sont pas préoccupés de donner des dimensions constantes à l'orifice de sortie.

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*; octobre 1868.

Mécanisme de la formation des gouttes.

Le maniement de l'appareil que je viens de décrire doit être accompagné d'une précaution importante : c'est que l'écoulement des mélanges à étudier ait toujours lieu à l'air libre, et jamais en présence des vapeurs d'alcool.

Si, en effet, on essaye de faire écouler de l'eau distillée à travers le petit alcoomètre, en le plaçant à l'orifice d'un flacon dont on a humecté les parois avec de l'alcool à divers titres, voici les nombres qu'on obtient à 20 degrés :

		Gouttes.
En présence de l'alcool à	90°	116
»	70	112
»	35	108
»	25	105
»	20	104
»	15	103
»	10	102
»	5	101
En présence de l'eau distillée. .		100

La rapidité de la formation des gouttes, si grandes qu'elle soit, n'est donc pas telle, que la vapeur d'alcool ne puisse se dissoudre dans l'eau, et en quantité d'autant plus sensible que la tension est plus grande. Ce fait se produit du reste avec une telle régularité, qu'il pourrait presque servir de base à un procédé qui permettrait de trouver le titre alcoolique d'un liquide sans le toucher, et en cherchant seulement de combien il influe sur le nombre des gouttes de l'eau distillée coulant en sa présence.

Cette expérience m'avait surpris tout d'abord. Il me semblait difficile d'admettre que, pendant la courte durée de la formation d'une goutte en présence de l'alcool à 90 degrés, par exemple, la dissolution de la vapeur se fît avec assez de puissance pour pénétrer le liquide tout entier

de 2 pour 100 d'alcool, ainsi que semblait l'indiquer le nombre des gouttes. Il y avait un moyen simple de s'en assurer, c'était de faire écouler de l'eau en présence de l'alcool dans un appareil disposé pour éviter le mélange des deux liquides, et de chercher si, en faisant de nouveau écouler la même eau à l'air libre, on retrouverait le même nombre qu'avant. Je me suis servi pour cela d'un système de deux tubes divers maintenus concentriques par un bouchon, et présentant ainsi un espace annulaire dans lequel on versait de l'alcool. Le tube intérieur, ouvert à ses deux bouts, était disposé juste au-dessous de l'orifice d'écoulement de l'une de mes pipettes. L'eau écoulée ainsi en présence des vapeurs alcooliques était recueillie et étudiée de nouveau à l'air libre.

Voici les résultats de l'une des nombreuses expériences faites dans ces conditions :

Température, 12 degrés.

Eau écoulée en présence de l'alcool à 90°...	go 110,5
Même eau à l'air libre.....................	100,0
Eau distillée à l'air libre..................	99,5

Il résulte de ces nombres que l'eau s'écoulant en présence des vapeurs alcooliques, et qui, au nombre des gouttes qu'elle fournit, semble en avoir dissous 1,5 pour 100 de son volume, en contient en réalité une proportion insensible, moins de 0,02 pour 100. D'où la conclusion forcée que cette concentration de 1,5 pour 100 d'alcool n'existe qu'à la surface de la goutte, dans une couche de profondeur très-petite.

Il était facile de savoir quelle était l'épaisseur de cette couche alcoolisée. Il n'y avait qu'à répéter plusieurs fois l'expérience, de façon à recueillir une quantité notable de liquide, à distiller celui-ci et à étudier, au moyen du compte-gouttes, ce qu'il renfermait d'alcool absolu. Connaissant le nombre de gouttes fournies par l'écoulement en présence

de l'alcool, on pouvait, en consultant la table donnée plus haut, savoir quel était le titre alcoolique de la couche dont on cherche l'épaisseur, et, supposant, comme on va voir que c'est nécessaire, que cette couche extérieure est la seule active, c'est-à-dire qu'elle est seule à influer sur le poids et la grosseur de la goutte, savoir dans quelle épaisseur il fallait répartir le volume de l'alcool absolu trouvé par l'expérience pour lui donner le titre voulu. J'ai répété plusieurs fois l'expérience, en variant autant que possible la rapidité de la formation des gouttes. L'épaisseur de la couche active, calculée en assimilant la goutte à une sphère, ce qui n'est pas très-éloigné de la vérité, s'est toujours montrée très-voisine de $\frac{1}{50}$ de millimètre. Ses valeurs extrêmes ont été $0^{mm},0197$ et $0^{mm},0250$.

En somme, cette expérience prouve que le poids et la grosseur d'une goutte qui se forme à l'extrémité d'un tube sont grandement influencés par l'action d'une couche d'épaisseur très-faible enveloppant la goutte comme une membrane susceptible d'extension, mais qui se brise lorsque la tension exercée sur elle devient trop forte. Il n'est pas difficile de montrer que, non-seulement l'influence de cette couche est considérable, mais qu'elle est prédominante, et que la cohésion du liquide, ou en général toute force dépendante des surfaces en contact, n'a pas d'action sensible. Si l'on examine, en effet, ce qui se passe pendant la formation d'une goutte, on est tout de suite amené à la considérer comme devant vaincre, pour commencer à grossir, la résistance d'une espèce de petit sac élastique que la pression du liquide force à se gonfler peu à peu. Puis, lorsque la goutte est assez volumineuse, ce sac se creuse très-faiblement en gorge à sa partie supérieure, au voisinage du tube, et il semble qu'à ce moment la chute de la goutte ne s'effectue que parce que l'enveloppe élastique se brise suivant une circonférence. Quoi qu'il en soit, si cette enveloppe agit seule, le poids de la goutte devra être proportionnel à la

circonférence du cercle de gorge, qui est très-peu différent du diamètre du tube. Si c'est, au contraire, la cohésion ou toute autre force analogue qui intervient, le poids des gouttes devra être proportionnel à la section. C'est à l'expérience à montrer laquelle de ces deux proportionnalités existe, ou si elles existent toutes deux à la fois. Or je n'ai pas eu à faire cette expérience. Elle a été faite par M. Tate, qui a montré, dans un excellent travail [1], que le poids des gouttes était sensiblement proportionnel au diamètre du tube à l'extrémité duquel elles se forment dans le cas au moins où ce tube est ce qu'il appelle un tube mince, c'est-à-dire un tube d'épaisseur très-faible relativement à son diamètre intérieur. Mais M. Lebaigue [2] a montré que le poids des gouttes était le même lorsque le diamètre était le même, que le tube fût un tube mince ou un tube épais.

Il est donc démontré que lorsqu'une goutte se forme, la force en jeu est la tension de la couche superficielle du liquide, c'est-à-dire cette force dont M. Dupré [3] a si habilement mis en évidence l'action dans une foule de cas. Il s'en est même servi pour expliquer la formation des gouttes, mais sa théorie, dans laquelle il envisage seulement l'action des forces superficielles, sans prouver que les forces d'attraction au contact, qu'il étudie en divers points de son livre, ont une action nulle, avait besoin d'une confirmation expérimentale. Je crois que l'expérience ci-dessus peut la donner, et, en la prenant comme point de départ, il est facile de retrouver la série de déductions qui font du livre de M. Dupré un livre extrêmement remarquable. C'est ce que je vais faire en leur donnant une forme aussi simple et aussi didactique que possible.

---

(1) *Philosophical Magazine*, mars 1864.
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, février 1868.
(3) *Théorie mécanique de la chaleur*. Paris, 1869 (Gauthier-Villars).

Tension superficielle des liquides.

Supposons coupée, par un plan quelconque, la couche superficielle, d'épaisseur très-faible, dont l'action limite la grosseur des gouttes. De part et d'autre de cette section agit une force qui en maintient les bords réunis. Soit F la valeur de cette force, évaluée en milligrammes, par unité de longueur de la section que nous prendrons égale au millimètre; soit R le rayon du tube à l'extrémité duquel la goutte se forme : nous savons que le cercle de gorge de la goutte, au point où se produit la rupture, est à très-peu près égale à R. Supposons-le seulement proportionnel à R, ce qui, à cause de la faible différence existant entre eux, sera toujours suffisamment exact. La force à vaincre pour produire la rupture sera évidemment proportionnelle au produit FR, et, comme l'action est verticale et égale au poids de la goutte, on aura, K étant une constante,

$$P = KFR.$$

Sous cette forme, on reconnaît la loi de Tate. Pour un même liquide, les rayons des gouttes sont proportionnels aux rayons des tubes qui les portent. Pour des liquides différents, K et F sont différents, de telle sorte qu'à chaque liquide et à chaque tube correspond une goutte de grosseur déterminée.

Cette force F a été appelée par M. Dupré *tension*. Toutes les fois qu'un liquide a une surface libre, elle agit, et on peut la comparer à un tissu léger et impénétrable, constamment tendu et contractile, et jouissant de la propriété de se reformer de lui-même lorsqu'il est brisé. Sur le mercure, par exemple, où il a une grande résistance, une expérience très-simple permet de concevoir et de mettre en évidence son mode d'action. On étend à la surface de ce métal une couche de grès fin, et, en un point quelconque, on enfonce une baguette de verre bien propre. Le phénomène est le même

que si le grès se trouvait sur une membrane qui recouvrirait le mercure. Le tube qui s'enfonce entraîne avec lui la couche superficielle et la poussière qu'elle porte, et, si la cuve est assez profonde, on peut faire disparaître le sable en entier. Enlève-t-on la baguette, la couche enforcée remonte à la surface et le grès s'étale de nouveau. Avec l'eau et la poudre de lycopode on peut reproduire le même phénomène. Il faut avoir soin seulement d'employer une baguette assez bien graissée pour que l'eau ne la mouille pas.

Cette membrane, tendue à la surface d'un liquide, ne donne naturellement pas de composante verticale lorsque la surface est plane. Attachée aux bords du vase, elle n'est tendue que dans le sens horizontal. Mais, lorsque la surface est courbe, dans le cas d'une goutte de liquide par exemple, il résulte de la tension superficielle une composante normale dont il est facile de démontrer l'existence et de trouver la valeur.

Autour d'un point O de cette surface, supposons tracée une courbe fermée quelconque. Sur chaque unité de longueur de ce contour s'exerce, comme nous l'avons vu, une force F, tangentielle à la surface et normale à l'élément de la courbe. Toutes ces forces F ont dès lors des composantes parallèles à la normale en O, dont l'ensemble donne une pression normale exercée sur l'élément de surface limité par le contour. Si autour du point O nous traçons alors une série décroissante de courbes semblables à la première, le rapport de la pression normale, dans chaque cas, à la surface correspondante tendra vers une limite qui sera la pression en O.

Cherchons à calculer cette limite. Pour cela, supposons fixé en O un très-petit fil de longueur s, que nous promenons sur la surface. Son extrémité libre décrira une courbe dont l'aire λ sera, ainsi que l'a montré M. Bertrand [1] et

---

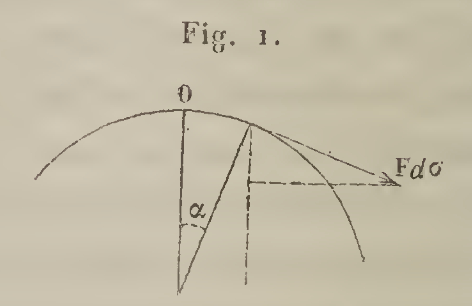
[1] *Journal de Liouville*, t. XIII, p. 82.

en appelant R_1 et R_2 les rayons de courbure principaux au point O,

$$\lambda = \pi s^2 - \frac{\pi s^4}{12 R_1 R_2}.$$

Soient $d\sigma$ un élément de cette courbe, et R le rayon de courbure d'une section normale perpendiculaire à cet élément (*fig.* 1), section normale qui, ayant un contact de second ordre avec la ligne géodésique correspondante, a même rayon de courbure R. Si ω est l'angle de cette section normale avec la section principale, on sait que l'on a

Fig. 1.



$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} \sin^2\omega + \frac{1}{R_2} \cos^2\omega.$$

Sur cet élément $d\sigma$ est appliquée une force $F\,d\sigma$, dont la composante suivant la normale est

$$F \sin\alpha\, d\sigma = F s \left(\frac{1}{R_1} \sin^2\omega + \frac{1}{R_2} \cos^2\omega\right) d\sigma,$$

et comme $d\sigma = s\,d\omega$, cette composante normale peut s'écrire

$$F s^2 \left(\frac{1}{R_1} \sin^2\omega + \frac{1}{R_2} \cos^2\omega\right) d\omega.$$

La résultante définitive sera donc

$$\rho = F s^2 \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{R_1} \sin^2\omega + \frac{1}{R_2} \cos^2\omega\right) d\omega = \pi F s^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

et comme la surface est, à un infiniment petit du quatrième ordre près, égale à πs^2, on voit qu'on a, pour pression nor-

male O, l'expression

$$N = F\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \text{ (}^1\text{)}.$$

Dans le cas d'une sphère de rayon R, la pression normale est constante et égale à $\frac{2F}{R}$. Telle est aussi la pression aux ombilics d'une surface dont le rayon de courbure en ces points est R, et par exemple à la partie inférieure d'une goutte librement suspendue à un tube vertical.

On reconnaît, dans cette expression, le second terme de la formule de Laplace, relative à la capillarité, celui qui exprime l'attraction exercée par le ménisque sur un canal liquide infiniment étroit qui vient aboutir en un de ses points. Dans sa théorie, Laplace ne s'occupe, comme on sait, nullement des composantes parallèles à la surface, des actions des molécules composantes, qu'il considère comme se faisant équilibre, et la tension superficielle des liquides, qui est évidemment en relation avec ces composantes, lui est restée inconnue. Mais, dans les cas où cette tension superficielle a une composante normale, Laplace devait évidemment la trouver dans ses calculs.

On voit que l'on peut déduire, avec beaucoup plus de facilité, comme l'a fait le premier M. Dupré, cette composante normale à la surface de l'étude de la tension superficielle, et de là résulte que cette dernière force est en réalité la seule qui agisse dans les phénomènes capillaires, puisqu'elle peut, aussi bien que l'attraction du ménisque dans la formule de Laplace, rendre compte de tous les faits observés, et qu'elle a sur cette attraction l'avantage d'être démontrée par l'expérience, et de ne pas se présenter seulement comme une abstraction.

---

(1) Une démonstration élémentaire de cette proposition se trouve dans le livre de M. Dupré, auquel j'aurais pu renvoyer. Dans un désir de netteté, j'ai cru ne pas devoir omettre cette démonstration en lui donnant une forme un peu plus rigoureuse.

Considérons, par exemple, l'ascension d'un liquide dans un tube capillaire, et supposons l'équilibre établi. Dans ce cas, il est indispensable, on le sait, que le tube soit mouillé au-dessus du ménisque terminal, et qu'il porte, collée à ses parois, une couche liquide dont la tension fait équilibre au poids du liquide soulevé. En appelant donc F la tension par unité de longueur, R le rayon du tube, h la hauteur du liquide soulevé, Δ sa densité, on a l'équation

$$2\pi RF = \pi R^2 h\Delta,$$

d'où

$$h = \frac{2F}{\Delta R};$$

ce qui est l'énoncé de la loi de Jurin. On voit de plus que, si le liquide enfermé dans le tube est soustrait à l'influence de la pesanteur, ainsi que cela a lieu dans les récentes expériences de M. Plateau [1], le liquide s'élèvera dans le tube à une hauteur indéfinie, lors même que le tube ne serait pas capillaire. Il suffira pour cela que les parois du tube soient au préalable mouillées du liquide qu'il doit contenir.

Supposons de même deux plans parallèles verticaux, placés à la distance d l'un de l'autre, bien mouillés, entre lesquels un liquide s'élève à la hauteur h. On écrit immédiatement, en considérant chaque unité de longueur de la ligne de contact du menisque et des plans,

$$2F = \Delta dh, \quad \text{d'où} \quad h = \frac{2F}{\Delta d};$$

ee qui démontre que la hauteur du liquide est la moitié de celle que l'on observerait dans un tube de diamètre égal à la distance des deux plans.

Dans les deux cas la couche active est celle qui tapisse le verre au-dessus du ménisque. Quant à celui-ci, loin d'être une cause, il est un effet, et sa forme est réglée par la con-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1870.

dition que la tension superficielle soit la même en tous les points de la surface. Si le tube est très-étroit, et si par conséquent la hauteur du ménisque est négligeable vis-à-vis de la hauteur du liquide soulevé, la pression hydrostatique pourra être considérée comme étant la même en tous les points du ménisque, et celui-ci prendra alors la forme sphérique. Comme d'ailleurs, au point où il se relie à la couche liquide qui tapisse la paroi, la tangente à sa surface est nécessairement verticale, on voit que le ménisque doit avoir le forme d'une demi-sphère.

Cette manière de comprendre les phénomènes capillaires est non-seulement plus satisfaisante pour l'esprit, elle permet encore de se rendre compte des nombreuses difficultés que l'on rencontre dans leur étude expérimentale et des nombreuses contradictions que présentent entre eux des travaux également consciencieux de divers savants. Ces contradictions sont telles, que l'on peut soutenir actuellement qu'il n'y a de formellement établie aucune loi précise, et on comprendra qu'il en soit ainsi en remarquant que la couche active, celle sur laquelle devaient porter surtout les précautions expérimentales, voyait son rôle généralement méconnu. En général, les lois ont été d'autant mieux vérifiées que l'on s'est préoccupé davantage de bien mouiller les surfaces, c'est-à-dire de les couvrir d'une couche de liquide uniforme et suffisamment épaisse pour que la tension superficielle eût la même valeur qu'à la surface d'une masse liquide indéfinie. Dès lors, lorsque la couche était trop mince, ou bien lorsqu'il y avait à la surface du verre la moindre trace de matière grasse, ou bien dans l'air extérieur la moindre trace d'alcool, d'éther, ou même une odeur comme celle du camphre, on agissait, comme nous le verrons plus tard, d'une façon très-sensible sur la tension superficielle, et la colonne liquide s'abaissait.

Si le liquide dont on se sert ne mouille pas le solide, comme par exemple avec le mercure et le verre, l'interpré-

tation du phénomène n'est pas moins facile. Il y a dépression comme on sait, la colonne liquide est séparée du verre par une couche d'air, et c'est la tension superficielle sur le pourtour de la colonne mercurielle qui empêche le liquide de monter, de telle sorte qu'en appelant h la dépression et F la tension superficielle, on doit avoir encore

$$2\pi RF = \pi R^2 \Delta h, \quad \text{d'où} \quad h\Delta = \frac{2F}{R};$$

et dans ce cas, comme dans le cas précédent, pour des tubes très-minces, le ménisque est hémisphérique.

Dans cette interprétation, on comprend les difficultés qui entourent encore la vérification de la loi, même lorsque toutes les conditions d'une bonne expérience sont remplies. Pour les tubes très-étroits, outre les erreurs qui proviennent de la mesure du diamètre, la colonne liquide est toujours paresseuse par suite des frottements. De plus, la faible épaisseur de liquide adhérente aux parois diminue la section dans une proportion très-faible il est vrai, mais d'autant plus sensible que le tube est moins large. Dans les tubes plus larges, mais encore capillaires, la vérification se fait mieux, mais il faut tenir compte de tout le liquide solevé, et par conséquent faire la correction du ménisque. Enfin dans les tubes très-larges, pour lesquels l'ascension du liquide est très-faible, c'est encore le poids total du liquide qu'il faut évaluer; mais ce poids dépend de la forme de la surface libre qui n'est plus une demi-sphère, et qu'il est difficile d'évaluer exactement, en sorte que, dans ce cas, la vérification des lois ne peut pas présenter une grande netteté.

Écoulement par gouttes.

Revenons maintenant à notre goutte de liquide, et étudions de plus près que nous ne l'avons fait sa forme et sa constitution. Supposons qu'elle se forme à l'extrémité d'un tube mince et circulaire. Elle débute par un petit mamelon

de courbure assez forte, en chacun des points duquel existe une pression normale

$$F\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}\right),$$

et si la pression sous laquelle le liquide s'écoule n'est pas assez grande pour vaincre cette résistance initiale, qui va du reste naturellement en diminuant au fur et à mesure que la goutte grossit, celle-ci s'arrête dans son développement. Mais si, par un moyen quelconque, on la met à même de vaincre cette résistance initiale, elle se gonfle ensuite avec facilité, et ce fait seul, inexplicable avec les forces de cohésion, aurait pu amener depuis longtemps à une connaissance plus précise de la nature du phénomène.

La goutte ayant grossi, sa forme se trouve déterminée par le diamètre du tube sur lequel elle se forme et par la condition que la différence des pressions hydrostatiques, en deux points de la surface, soit contre-balancée par la différence des pressions en sens inverse dues aux tensions superficielles. Il est facile d'en conclure que la forme d'équilibre ne peut pas être celle d'un cylindre terminé par une surface hémisphérique ou autre, et que la goutte est nécessairement soit effilée à sa partie inférieure, soit au contraire renflée, et alors avec une courbure plus forte par-dessous. Il est en outre évident que, pour un même liquide coulant par des tubes de plus en plus larges, tant que la tension superficielle agissant au pourtour de l'ouverture sera suffisante pour supporter le poids de la goutte renflée, ce sera celle-ci qui se formera. Lorsque le tube grandira de plus en plus, on tendra de plus en plus vers la forme amincie. Enfin, lorsque le tube aura des dimensions exagérées, la goutte n'occupera plus qu'une portion de la section.

En se formant à l'extrémité de tubes de diamètres croissants, une goutte d'un même liquide ne reste donc pas

semblable à elle-même : il est facile d'arriver à cette conclusion par une autre voie. Si l'on suppose, en effet, deux gouttes semblables de dimensions différentes, en détachant par la pensée dans ces gouttes deux cylindres élémentaires verticaux semblables et semblablement placés, les rayons de courbure aux extrémités de ces cylindres sont en raison inverse du rapport de similitude, alors que les poids à supporter sont dans le même rapport direct. La similitude est donc impossible.

A partir du moment où, en grossissant, la goutte prend la forme renflée, on voit qu'elle se rattache au tube par un petit anneau très-sensiblement cylindrique, et c'est sur cet anneau que se produit la rupture. Il se creuse pour cela d'une gorge dont le diamètre décroît lentement d'abord, plus rapidement ensuite. La séparation n'est jamais nette, et cette circonstance ne permet pas de connaître quel est le véritable diamètre du cercle suivant lequel se fait la rupture, de même que l'amincissement progressif d'une lame métallique dont on veut mesurer la ténacité ne permet pas de connaître exactement le poids qu'il faut pour la rompre.

Mais quel que soit le diamètre au moment de la rupture, la loi de M. Tate démontre qu'il est, dans certaines limites, proportionnel au diamètre du tube lui-même, qui d'ailleurs peut être indifféremment un tube plein ou un tube mince, et il n'est pas difficile de voir que les limites entre lesquelles la loi de Tate est exacte sont précisément celles dans lesquelles la goutte peut prendre la forme renflée dont nous avons parlé plus haut. En se rapportant à ce qui a été dit, on verra de même que ces limites ne doivent pas être les mêmes pour les divers liquides et que ceux qui, comme l'eau, ont une tension superficielle considérable conserveront la forme renflée jusqu'à des diamètres de tubes pour lesquels les liquides à contraction faible, comme l'alcool et

l'éther, donneront depuis longtemps des gouttes effilées vers le bas. Mais, dans de certaines limites, on a pour un même liquide la formule

$$P = kFR,$$

le facteur k étant constant, et ne dépendant par conséquent ni de la forme de la goutte, ni de sa grosseur. Il est dès lors naturel de penser qu'il se maintiendra le même si l'on change le liquide. Pour voir s'il en est ainsi, l'on n'aura qu'à faire écouler les deux liquides à travers divers orifices de sections convenables. Si k est constant le rapport du poids des gouttes de ces deux liquides formées à l'extrémité d'un même tube devra être constant, et égal à celui des tensions superficielles.

La petite pipette compte-gouttes que j'ai décrite se prête bien à ce genre de vérification; seulement, la section du tube à l'extrémité duquel se forment les gouttes est un peu large. Il convient très-bien pour les liquides qui, comme l'eau, ont une tension superficielle assez forte, mais pour ceux qui, comme l'alcool concentré et l'éther, ont une faible tension, les gouttes ont une forme effilée qui rend toute comparaison impossible. J'ai employé exclusivement deux pipettes, construites sur le même modèle, contenant l'une 4 centimètres cubes d'eau et l'autre 3 seulement, et munies d'orifices tels que, pour l'une comme pour l'autre, le liquide en s'écoulant donnât 100 gouttes. L'opération se fait du reste de la manière déjà décrite. On remplit la pipette jusqu'au trait, et on compte le nombre des gouttes fournies. Le volume d'une goutte étant connu, on en évalue le poids au moyen de la densité du liquide. Le tableau suivant, qui donne pour chacune de ces pipettes le rapport du poids des gouttes de différents liquides et de l'eau, montre que ce rapport est très-peu variable de l'une à l'autre et que l'on peut compter par conséquent sur la constance du nombre k.

	Pipette de 4^{cc}.	Pipette de 3^{cc}.
Alcool ordinaire à 90 degrés..	1,345	0,340
Alcool amylique............	0,325	0,312
Alcool méthylique	0,332	0,336
Éther sulfurique	0,235	0,235
Essence de térébenthine......	0,372	0,360
Essence de genièvre.........	0,371	0,360
Benzine..................	0,351	0,340
Pétrole..................	0,354	0,343
Chloroforme...............	0,355	0,356
Sulfure de carbone	0,420	0,420

La constance du facteur k étant démontrée, il en résulte que les nombres inscrits au tableau ci-dessus représentent le rapport des tensions superficielles du liquide considéré et de l'eau; ce rapport est donc très-facile à déterminer. Il est évidemment inutile de faire une expérience avec chacune des pipettes. Je me suis servi surtout de celle de 4 centimètres cubes. Voici quelques valeurs de ce rapport des tensions, trouvées à son aide, à la température de 15 degrés, et à côté les rapports déduits des nombres représentant les valeurs absolues des tensions, trouvés soit par M. Dupré, soit par M. van der Mensbrugge, et obtenus par des procédés tout à fait différents de ceux dont je me sers.

	Rapports trouvés au moyen de la pipette.	Autres procédés.
Alcool à 10°............	0,68	»
» 20.............	0,56	0,56
» 30.............	0,48	»
» 40.............	0,43	0,44
» 50.............	0,39	»
» 60.............	0,37	»
» 70.............	0,36	»
» 80.............	0,34	0,32
» 90.............	»	»

	Rapports trouvés au moyen de la pipette.	Autres procédés.
Alcool amylique.........	0,32	0,33
Alcool méthylique.......	0,33	0,34
Alcool caprylique...	0,37	»
Éther sulfurique.........	0,23	0,25
Éther amylacétique.......	0,33	»
Huile d'olives...........	0,44	0,46
Huile de noix...........	0,45	0,46
Essence de térébenthine...	0,38	0,38
Essence de genièvre......	1,37	»
Benzine................	0,35	»
Pétrole................	0,35	0,34
Chloroforme............	0,35	0,39
Sulfure de carbone.......	0,42	0,47
Acide cyanhydrique pur ..	0,23	»
» au $\frac{1}{4}$..	0,49	»
Glycérine..............	0,97	»
Oléine de l'huile d'olives..	0,49	»

Si l'on remarque que les nombres de ce tablea uont été en général déterminés à des températures différentes, on en trouvera l'accord satisfaisant. Ils ne s'écartent guère les uns des autres que pour les liquides volatils, tels que l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, auxquels le procédé de M. Dupré ne s'applique pas bien, et pour lesquels il doit fournir des nombres trop élevés.

En résumé, on voit que notre petite pipette peut nous servir à mesurer rapidement, avec une assez grande exactitude et pour de faibles quantités de liquide, le rapport des tensions superficielles. Si l'on veut avoir les valeurs absolues de ces tensions, on n'a qu'à multiplier le rapport correspondant à chaque liquide par le nombre 7,5, qui représente, d'après M. Dupré, la valeur absolue de la tension superficielle de l'eau. Ce n'est pas que la pipette ne puisse fournir ces valeurs absolues, il est clair qu'on les obtien-

drait en faisant écouler les liquides par des tubes de diamètres assez petits pour que la goutte tombe d'une pièce, et sans amincissement sensible au cercle de gorge. Mais ces tubes seraient incommodes et fragiles. Il vaut mieux profiter de ce que ces gouttes, en se formant à l'extrémité de tubes de plus en plus gros, passent par les mêmes degrés de similitude, et les étudier avec un tube tel qu'elles soient toutes comparables.

Historique et théorie.

Ce procédé de mesure de la tension superficielle, au moyen de l'écoulement par goutte est ancien en réalité dans la science, aussi ancien que l'idée revenant aujourd'hui à la lumière, et qui attribue la forme de la surface libre des liquides à l'action d'une espèce de surface élastique qui les envelopperait constamment, et qui serait assujettie à la condition de présenter une tension constante en tous ses points. Cette idée provenait précisément de la ressemblance que la forme des gouttes liquides présente avec les surfaces étudiées par les géomètres à l'origine du calcul infinitésimal sous le nom de lintéaire et d'élastique. Le premier qui l'ait développée est Segner, qui, dans un intéressant Mémoire publié en 1751 ([1]), arrive, en discutant la forme d'une goutte liquide placée sur un plan qu'elle ne mouille pas, à admettre à la surface de tous les liquides une couche superficielle dont l'épaisseur est égale au rayon d'attraction moléculaire, et dans l'intérieur de laquelle existe une tension. Dans le cas d'une surface courbe de révolution, cette tension a une composante normale que Segner évalue incomplétement, attendu qu'il ne la fait dépendre que du rayon de courbure de la section méridienne. Cette erreur a été relevée par Young, dans son très-curieux Mémoire publié en 1805 ([2]), et dont Laplace dit à peine quelques

---

([1]) *De figuris superficierum fluidarum* (*Comment. de Gottingue*, t. I).

([2]) *An essay on the cohesion of fluide* (*Phil. trans.*, 1805).

mots à la fin de sa théorie de l'action capillaire. Young retrouve pourtant, comme conséquence de la tension évaluée cette fois-ci complétement, le second terme de la formule de Laplace, proportionnel à la somme des inverses des rayons de courbure principaux en un point de la surface, et, de plus que Segner, il cherche à expliquer à l'aide de cette tension l'ascension et la dépression des liquides dans les tubes capillaires.

Enfin M. Hagen [1], allant à son tour plus loin que Young, démontre, pour deux cas différents, celui de l'ascension dans un tube et entre deux lames parallèles, que le facteur constant $\frac{H}{2}$ qui, dans la formule de Laplace, multiplie la somme $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$ des deux courbures principales est précisément la tension superficielle par unité de longueur, et il cherche à évaluer cette tension par trois procédés différents, dont l'un est précisément fondé sur l'écoulement du liquide goutte à goutte. Admettant que le cercle de gorge sur lequel se fait la séparation est égal au cercle de l'orifice, et prend pour valeur de la tension superficielle le nombre qu'il obtient en divisant le poids de la goutte par le périmètre de l'orifice, ce procédé ne lui donne pas, comme il est facile de le prévoir, des nombres exacts : ils sont tous trop petits. Hagen attribue ce fait à ce qu'une portion de la goutte reste toujours attachée à l'orifice. Cette cause d'erreur en fait n'existe pas, et ce qui reste adhérent au tube est la portion de liquide placée au-dessus du cercle de rupture, augmenté de celui qui afflue constamment.

On voit pourtant que presque tout ce qu'on sait actuellement sur le sujet qui nous occupe était déjà connu en 1845; mais il faut faire tout de suite une remarque, c'est que, dans tous les travaux dont j'ai parlé, l'existence d'une

---

(1) *Ueber die Oberflächen der Flüssigkeiten. Ann. de Pogg.*, 1846.

tension superficielle était purement hypothétique, et les conclusions justes qu'on tirait de cette hypothèse ne suffisaient pas à la légitimer, puisque, dans la plupart des cas, on retrouvait ces conclusions par la théorie de Laplace, dont le caractère est précisément d'avoir méconnu cette tension. Aussi faut-il attribuer une grande valeur aux raisonnements par lesquels M. Lamarle ([1]) d'abord, M. Dupré ([2]) ensuite ont démontré théoriquement l'existence de cette tension, et aux ingénieuses expériences par lesquelles M. Dupré, puis M. van der Mensbrugge ([3]) l'ont mise en évidence. C'est surtout M. Dupré qui a fait de cette force une étude précise et fructueuse, et qui a montré son influence dans une foule de phénomènes où on ne la soupçonnait pas. De plus, il a appris à la mesurer exactement. Son meilleur procédé de mesure, celui de l'aréomètre, repose sur ce fait, déjà mis en lumière par M. Wertheim, que lorsqu'on plonge dans un liquide une lame verticale, le poids du ménisque soulevé est par chaque unité de longueur égal à la tension superficielle du liquide, ou bien au facteur $\frac{H}{2}$ de la formule de Laplace. Quant au second procédé de M. Dupré, c'est le procédé de M. Hagen par l'écoulement par gouttes, modifié en ce point important, qu'au lieu de tirer directement du poids d'une goutte la valeur de la tension, c'est du rapport des poids qu'on tire le rapport des tensions. Seulement M. Dupré ne compare pas les poids des gouttes échappées d'un même tube. Partant de considérations théoriques, il trouve que les gouttes des deux liquides, de tension F et F', et de densité Δ et Δ', doivent, pour être comparables entre elles, s'échapper des tubes dont les dimensions

---

([1]) *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, t. XXXV et XXXVI.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*.

([3]) *Sur la tension des lames liquides* (*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XXII et XXIII).

sont dans le rapport $\sqrt{\frac{F\Delta'}{F'\Delta}}$, de telle façon que chaque liquide devrait s'écouler par un tube spécial. Mais c'est une complication inutile dans la pratique, que M. Dupré est conduit à éliminer à la suite d'expériences qui l'amènent à la loi de Tate. Il mesure alors les tensions en faisant écouler les liquides par deux tubes quelconques, pourvu qu'ils soient de diamètres voisins, mais il est évident qu'il vaut mieux alors prendre le même tube, en ayant soin que ses dimensions soient assez réduites pour que les gouttes d'aucun liquide ne soient au voisinage du point où elles ne sont plus comparables. C'est ce que j'ai fait dans ma pipette, qui me paraît jusqu'ici l'appareil le plus maniable et le plus rapide dans ses indications.

Enfin j'ajouterai que M. Quincke (¹) a mesuré quelques constantes de capillarité, ou, ce qui revient au même, quelques tensions superficielles, aux températures voisines du point de fusion de divers métaux, par un procédé qui consiste à prendre des fils de ces métaux d'un diamètre déterminé, et à les fondre en les tenant dans une position verticale. Le poids des gouttes tombées, exprimé en milligrammes, et divisé par la périphérie du fil en millimètres, donne la tension. Mais ce procédé se prête évidemment à la même critique que le procédé de M. Hagen. Il est bon cependant, si l'on s'en sert pour trouver le rapport des tensions.

Tous les travaux que je viens de rappeler mettent la tension superficielle hors de doute, permettent de la mesurer, et donnent des nombres concordants. Mais quand il s'agit de l'expliquer et de savoir d'où elle provient, les solutions sont très-diverses. De nombreuses hypothèses ont été proposées, dont deux seulement méritent qu'on s'y arrête, celle de M. Lamarle et celle de M. Dupré.

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, 1868, et t. CXXXVIII, 1869.

Suivant M. Lamarle, la tension superficielle est due à la tendance générale qu'ont les molécules, en vertu de leur attraction mutuelle, à se rapprocher les unes des autres, tendance qui se satisfait autant que possible lorsque, par une contraction des couches superficielles, une partie des molécules qui faisaient partie de cette couche passent dans l'intérieur du liquide. Mais cette explication, qui invoque en quelque sorte les causes finales, est trop vague pour pouvoir être acceptée. Suivant une autre explication suggérée par M. Lamarle à M. Plateau, on compare la couche superficielle à une membrane élastique, tirée dans un sens par les forces que Laplace a considérées dans sa théorie, et qui est par suite dans un état de tension. Cette tension est donc un résultat des courbures. M. Dupré a déjà fait voir que cette conclusion était inacceptable, parce qu'elle conduirait au mouvement perpétuel. On peut ajouter qu'il est difficile de comprendre avec elle, comment il se fait que la tension n'augmente pas avec la courbure, mais reste constante pour un même liquide. Enfin pour qu'elle soit valable, il faudrait avoir démontré que les forces que Laplace a considérées sont tout à fait différentes de celles qui existent à la surface des liquides et qui interviennent dans la tension. Or, c'est ce qu'on ne fait pas, et ce qu'il est évidemment impossible de faire. Dans sa théorie capillaire, Laplace n'a fait sur les forces qu'il envisage d'autre hypothèse que celle d'admettre qu'elles sont insensibles à toute distance sensible. De plus, il a admis que les composantes tangentielles de ces forces se faisaient constamment équilibre. Il n'en est pas de même pour les composantes normales, et il n'en est pas de même précisément parce qu'on est à la surface libre du liquide, et que par conséquent, dans le sens normal, il n'y a pas sur une molécule voisine de la surface deux forces égales et opposées : il n'y en a qu'une tendant, d'après Laplace, à enfermer la molécule, et c'est la résultante de ces forces que Laplace désigne par k. Cette force est la seule

existante quand il y a surface plane; mais quand il y a courbure, il résulte de la présence du ménisque que cette force k se trouve diminuée d'une quantité $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}\right)$, laquelle provient aussi de forces superficielles. Tout semble donc indiquer que ces forces, loin d'être antagonistes avec les forces de tension, interviennent pour les produire.

L'explication proposée par M. Dupré leur attribue, en effet, un rôle important, et voici je crois comment on peut entendre la théorie de ce savant, trop brièvement exposée dans son livre.

Considérons à l'intérieur d'un liquide quelconque un groupe de 8 molécules placées aux extrémitées d'un cube à arêtes verticales, et autour du centre de ce cube décrivons une sphère dont le rayon soit égal au rayon ρ d'attraction sensible pour le liquide donné. Les faces de ce cube seront évidemment tirées dans tous les sens avec la même force. Supposons maintenant que ce cube s'élève peu à peu jusqu'à la surface du liquide. A partir du moment où son centre est la distance ρ de la surface, la traction exercée sur la face supérieure du cube va en diminuant, par suite de la disparition des molécules placées dans le segment de sphère que découpe la surface du liquide, et là elle devient nulle lorsque cette face est en contact avec la surface. D'autre part, la traction sur la face inférieure n'a pas changé. Quant aux tractions sur les faces latérales, il est manifeste qu'elles diminuent aussi, mais moins rapidement que la traction sur la base supérieure, puisqu'elles ne diminuent que de moitié quand il y a affleurement, tandis que celle-là devient nulle. Il y a donc pour toutes les tranches liquides comprises dans la couche d'épaisseur ρ excès de traction latérale sur la traction de haut en bas, et, comme le dit M. Dupré, c'est cette *différence* qui produit la tension.

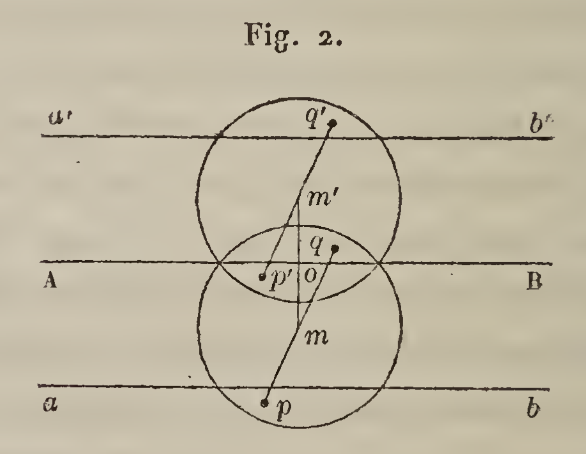
Cette explication très-simple et très-naturelle sera celle

que nous adopterons, et nous allons nous en servir dans l'étude de divers phénomènes dans lesquels la tension joue un rôle. Ces phénomènes sont nombreux, j'en avais étudié surtout deux, à savoir : la rotation du camphre sur l'eau, et les émulsions. Je supprime ici tout ce qui se rapporte au premier de ces phénomènes, ayant retrouvé les conclusions auxquelles j'étais arrivé dans un très-intéressant Mémoire de M. van der Mensbrugge ([1]), avec lequel je suis complétement d'accord, sauf quelques points insignifiants. Je passe donc tout de suite à l'étude des émulsions, c'est-à-dire à l'étude des phénomènes qui se produisent quand une goutte d'un liquide se trouve contenue dans une masse considérable d'un autre liquide qui ne la dissout pas. Mais il faut d'abord pour cela étudier la tension superficielle à la surface de séparation de deux liquides.

Tension superficielle à la surface de séparation de deux liquides.

Soit AB (*fig.* 2) la ligne de séparation de deux liquides, *ab* et *a'b'* les deux plans qui limitent, dans chacun des li-

Fig. 2.



quides, la couche contractile superficielle, et qui sont à des distances de AB égales aux rayons ρ d'attraction moléculaire,

---

([1]) *Sur la tension superficielle des liquides* (*Mémoire des Savants étrangers de l'Académie royale de Belgique*, t. XXXIV; 1869).

rayons que nous supposons d'abord égaux entre eux. Soit une molécule m située dans la couche contractile du liquide inférieur. Décrivons autour d'elle une sphère de rayon ρ. D'après ce que nous avons admis plus haut, la tension provient des actions latérales exercées sur la molécule m par les molécules telles que p, comprises dans le segment sphérique découpé par le plan ab. L'action élémentaire f exercée par p sur m produirait son plein effet s'il n'y avait pas de liquide au-dessus de AB, et en s'unissant aux actions voisines et aux actions semblables exercées sur d'autres molécules m, elle donnerait naissance à la tension superficielle F. Dans l'état actuel la force f est opposée à une force de même nature, exercée par la molécule q symétrique de p par rapport à m. Soit α le rapport de ces deux actions élémentaires, la force réelle est seulement $f(1-\alpha)$.

Or α est évidemment constant pour toutes les forces émanées de points tels que p et q, pourvu que la nature des deux liquides ne change pas; donc, si l'ensemble des forces f donne la tension superficielle F, l'ensemble des forces $f(1-\alpha)$ donnera la tension $F(1-\alpha)$.

De même si nous envisageons la molécule m' symétrique de m par rapport à AB, et les molécules p' et q' correspondant à p et à q, nous verrons que la force f' émanée de q' deviendra, par suite de la présence du liquide inférieur, $f'(1-\alpha')$, et que la tension définitive sera $F'(1-\alpha')$.

Or il est évident que la force émanée de q agissant sur m, et celle émanée de p' agissant sur m' sont égales entre elles, comme actions exercées à la même distance entre deux molécules identiques. Donc

$$\alpha f = \alpha' f'.$$

Donc aussi

$$\alpha F = \alpha' F',$$

et la tension à la surface de séparation des deux milieux,

somme des deux tensions individuelles, sera

$$F + F' - 2F'',$$

en appelant F″ la diminution de tension résultant du contact des deux liquides.

Dans le cas où les deux rayons d'activité moléculaire dans les deux liquides seraient inégaux, la démonstration doit être légèrement modifiée. Soit, comme tout à l'heure, AB (*fig.* 3) la ligne de séparation, *ab* et *a′ b′* les plans menés dans les deux liquides aux distances ρ et ρ' de AB, soit $\frac{\rho'}{\rho} = a$.

Fig. 3.

Considérons les deux molécules *m* et *m′* situées à des distances de AB telles que $\frac{m'o}{mo} = a$. Soient *p* et *q* les molécules dont nous envisagerons l'action sur *m′*, *p′* et *q′* les molécules semblablement placées par rapport à *m′*. L'action *f* de *p* sur *m* peut s'écrire, en appelant *d* la distance *mp*, et $\varphi(d)$ une fonction indéterminée de la distance, en appelant en outre M la masse de la molécule du liquide inférieur,

$$f = k M^2 \varphi(d).$$

On a de même, en désignant par M′ la masse de la molécule du liquide supérieur et en appelant f_1 l'action de *q* sur *m*,

$$f_1 = k M M' \varphi(d).$$

Les actions correspondantes s'exerçant sur *m′* pourront

de même s'écrire

$$f' = k\mathrm{M}'^2\varphi(ad) \quad \text{et} \quad f'_1 = k\mathrm{MM}'\varphi(ad).$$

Si donc les molécules sont distribuées uniformément dans les deux liquides, ainsi qu'on le suppose d'ordinaire, on voit qu'il y a un rapport constant entre f et f_1 d'un côté, entre f' et f'_1 de l'autre. Donc le raisonnement précédent est applicable, et la tension définitive sera comme précédemment,

$$\mathrm{F} + \mathrm{F}' - (\mathrm{F}_1 + \mathrm{F}'_1),$$

qu'on peut encore écrire

$$\mathrm{F} + \mathrm{F}' - 2\mathrm{F}'',$$

en désignant par F'' la demi-somme des quantités F_1 et F'_1, qui étaient égales tout à l'heure, mais qui ne le sont plus ici.

On peut remarquer qu'il y aurait encore égalité entre F_1 et F'_1, si on admettait, ainsi qu'on a été conduit à le faire dans certains travaux, que les forces moléculaires varient en raison inverse du cube des distances, la loi ordinaire n'étant pas alors admissible, à cause des valeurs infinies auxquelles elle conduit après une double intégration. Dans l'hypothèse énoncée, on a

$$f_1 = \frac{k\mathrm{MM}'}{d^3} \quad \text{et} \quad f'_1 = \frac{k\mathrm{MM}'}{a^3 d^3},$$

donc

$$\frac{f_1}{f'_1} = a^3.$$

Mais le nombre des forces telles que f_1 est au nombre des forces f'_1 dans le rapport des volumes des deux segments sphériques détachés par les plans ab et $a'b'$, c'est-à-dire dans le rapport $\frac{1}{a^3}$, et l'on peut, dans une direction quelconque, opposer à l'action d'une force telle que f'_1 un nombre représenté par $\frac{1}{a^3}$ de forces telles que f_1. Le rap-

port $\frac{\Sigma f_1}{\Sigma f'_1}$ sera donc égal à l'unité, et l'on aura par suite

$$F' = F'_1.$$

On voit en outre qu'en acceptant comme vraies les bases de cette démonstration, les forces F et F' sont proportionnelles aux carrés de M et de M', ou, ce qui revient au même dans l'hypothèse faite, aux carrés des densités des deux liquides. M. Massieu, dans le livre de M. Dupré, est arrivé par un autre moyen au même résultat.

En résumé donc, lorsque deux liquides sont en contact, la tension superficielle à la surface de séparation, peut se mesurer par

$$F + F' - 2F''.$$

F et F' sont connues, mais non F''. Dans un travail intéressant, M. Quincke [1] a mesuré la valeur de la différence $F + F' - 2F''$ dans un certain nombre de cas, et l'on pourrait déduire de ses nombres la valeur de F''. Mais pour le sujet qui nous occupe cela est inutile, et il nous suffira de savoir dans quel sens varie la différence $F + F' - 2F''$, lorsqu'on passe de deux liquides à tensions superficielles identiques à deux autres liquides très-différents sous ce rapport.

Dans le premier cas, il est naturel de prévoir, en se fondant sur ce qu'un liquide homogène peut toujours être considéré comme formé de deux liquides de tensions identiques accolés l'un à l'autre, que la différence $F + F' - 2F''$ sera égale à o. Par contre, si les deux liquides sont très-différents, la quantité $F + F' - 2F''$ sera augmentée, et se réduira à F ou à F', lorsqu'un des liquides est remplacé par le vide ou, ce qui revient à peu près au même, par un gaz.

La tension superficielle d'une goutte liquide extrême-

---

[1] *Annales de Poggendorff*, janvier 1870.

ment petite enfermée à l'intérieur d'un liquide est donc d'autant plus faible que les deux liquides ont des tensions superficielles plus voisines. Si donc on amène deux de ces bulles en contact, la tension qui intervient pour les réunir en une seule étant très-réduite, la réunion devra se faire très-difficilement. Or une émulsion est précisément formée par la dissémination d'un nombre infini de gouttelettes très-fines d'un liquide au sein d'un autre liquide. Si donc les conclusions précédentes sont exactes, une émulsion devra être d'autant plus stable que les liquides en présence auront des tensions superficielles plus voisines.

C'est à l'expérience à voir s'il en est réellement ainsi. Mais avant d'en venir là, il est utile de remarquer que, si la tension superficielle intervient dans la stabilité des émulsions, elle n'est pas la seule force qui agisse. Considérons en effet un liquide émulsionné en suspension dans un autre liquide. Il sera tout d'abord important qu'il n'y ait entre eux ni action chimique ni action de dissolution. Or, les nombres donnés plus haut pour les tensions superficielles montrent que ces tensions diffèrent peu pour les liquides analogues par leur constitution, c'est-à-dire précisément pour ceux qui se dissolvent les uns dans les autres avec le plus de facilité. Il y a donc là un premier écueil à éviter dans l'étude scientifique de la stabilité des émulsions.

Supposons pourtant qu'il n'y ait pas dissolution. Les deux liquides n'ont pas généralement la même densité, et un d'eux a de la tendance à monter à la surface, où il va en s'accumulant en quantités de plus en plus grandes. Or il est évident que les lamelles du liquide inférieur, entraînées à la partie supérieure, sont peu à peu écrasées par la pression des gouttelettes liquides qu'elles enveloppent, et qu'à partir du moment où elles n'auront plus une épaisseur égale au moins au double du rayon d'activité moléculaire, les déductions ci-dessus ne trouveront plus leur application. Il faudra donc que les deux liquides entrant en émul-

sion aient des densités très-voisines, ou bien, s'il n'en est pas ainsi, l'émulsion sera d'autant plus stable que les lamelles du liquide émulsionnant résisteront mieux à l'écrasement. Or il y a un moyen de voir si elles ont cette propriété, il suffit de chercher si, en agitant ces liquides dans un flacon, la mousse qui s'y forme est persistante. Chaque bulle d'air enfermée entre les lamelles liquides joue évidemment un rôle analogue aux petites bulles du liquide émulsionné, et presse même plus efficacement que celles-ci sur les parois du liquide environnant pour les rompre.

Enfin, toutes choses égales d'ailleurs, et si les liquides n'ont pas la même densité, l'émulsion sera évidemment d'autant plus persistante que les gouttelettes de l'un des liquides éprouveront plus de difficulté à traverser l'autre liquide pour monter à la surface, c'est-à-dire que ce dernier liquide sera plus visqueux. Cette viscosité peut s'évaluer par la résistance qui s'oppose dans chaque liquide au glissement des couches les unes sur les autres, et elle est par suite approximativement mesurée par la lenteur plus ou moins grande avec laquelle ces liquides circulent dans des tubes capillaires dans des expériences analogues à celles de M. Poiseuille. Je dis : approximativement, parce que je montrerai dans un travail spécial qu'un autre élément important intervient dans la production de ce phénomène.

Cette courte analyse nous montre en résumé qu'une émulsion devra être d'autant plus persistante que les deux liquides en présence auront des tensions superficielles et des densités plus voisines, ou que l'un d'eux ou les deux seront plus visqueux et donneront plus facilement de la mousse persistante. Je vais montrer que l'expérience confirme ces indications théoriques, en étudiant successivement, et en les séparant autant que possible, les actions des quatre éléments dont je viens de parler. Pour cela, tous les liquides dont je me suis servi ont été étudiés à quatre points de vue.

1° Leur tension superficielle a été mesurée au compte-gouttes, et exprimée en prenant celle de l'eau pour unité;

2° Leur densité a été trouvée et exprimée à la manière ordinaire;

3° Leur viscosité a été étudiée en mesurant le temps de leur écoulement en volume donné dans un tube capillaire. Dans chaque cas, on a refait la même expérience avec l'eau, et l'on a pris, pour exprimer la viscosité du liquide, le rapport des deux nombres obtenus;

4° Enfin, pour les liquides qui donnaient une mousse persistante, on a mesuré le temps que celle-ci mettait à disparaître dans un flacon fermé, à moitié plein du liquide et fortement agité.

Cela posé, nous pouvons entrer dans l'étude expérimentale du phénomène.

Conditions de stabilité des émulsions.

Je commencerai par étudier l'influence de la tension superficielle. Il eût été évidemment utile, pour bien la mettre en évidence, de trouver des liquides identiques sous les trois autres rapports, et dans lesquelles la tension seule eût varié. De même, il eût été utile de pouvoir séparer les unes des autres les actions de la densité, de la viscosité, de la résistance des lamelles à l'écrasement. Mais cela est difficile, et je n'y ai réussi que dans quelques cas. Mais j'ai toujours pu trouver des liquides dans lesquels, une de ces propriétés variant dans des proportions considérables, les autres restaient à peu près constantes, et c'est de ces liquides que je me suis servi.

Pour l'étude de la tension superficielle, le liquide le plus convenable est une dissolution dans l'eau d'un mélange d'alcool ordinaire et d'alcool amylique, que l'on prépare facilement et rapidement en dissolvant dans de l'alcool à 50 degrés de l'alcool amylique du commerce, et en préci-

pitant par son volume d'eau le mélange obtenu. Il se forme à la surface une couche renfermant presque tout l'alcool amylique avec une portion de l'alcool ordinaire, et il reste un liquide renfermant beaucoup d'alcool ordinaire et un peu d'alcool amylique. Ce liquide, successivement étendu d'une et deux fois son volume d'eau, a donné les trois dissolutions I, II et III étudiées ci-dessous.

	TENSION superficielle.	DENSITÉ.	VISCOSITÉ.	DURÉE de la mousse.
I.	0,34	0,980	2,0	0″
II	0,42	0,985	1,8	50″
III..........	0,46	0,990	1,6	15″

On voit que la densité et la viscosité varient à peine pour ces liquides, que les bulles persistent très-peu sur le plus mousseux, et que la tension superficielle varie seule dans une assez grande proportion. J'ai émulsionné avec ces liquides les liquides suivants. L'émulsion se faisait dans un tube de verre fermé par un bout, et l'on étudiait au bout de temps variables la proportion du liquide émulsionné qui avait repris sa forme ordinaire. Cette proportion est exprimée par une fraction dans les tableaux suivants.

Huile de noix. (T. S. = 0,45.)

	10′	20′	60″
I........	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$
II	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$
III.......	0	0	0

Sulfure de carbone. (T. S. = 0,42.)

	1′	2′	15′	60h
I..........	Sép. compl.	Sép. compl.	Sép. compl.	Sép. compl.
II..........	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
III..........	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{5}$

Essence de térébenthine. (T. S. = 0,37.)

	5′	30′	5h	24h
I..........	0	0	0	$\frac{1}{20}$
II..........	0	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
III..........	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$

Pétrole. (T. S. = 0,35.)

	1′	5′	10′	20′	30′
I.......	0	0	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{5}$
II.......	0	0	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
III.......	0	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{5}$

Benzine. (T. S. = 0,35.)

	1′	5′	10′	20′	30′	90′
I........	0	0	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$
II........	0	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{5}$
III........	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{9}{10}$

On voit pour tous ces liquides que celui qui émulsionne le mieux, est toujours celui dont la tension superficielle est le plus voisine de celle du liquide à émulsionner.

L'huile d'olives, essayée de la même manière que l'huile de noix, au lieu de présenter une stabilité maximum avec le liquide III, se comporte à peu près de la même manière avec les trois liquides, et se réunit très-rapidement en une masse homogène à la surface. Mais on constate alors qu'elle a dissous et entraîné avec elle presque tout l'alcool amylique contenu dans l'eau, dont la tension superficielle est devenue par suite beaucoup plus grande. Dans l'étude des émulsions, on a très-fréquemment à se heurter contre des phénomènes analogues. S'ils sont peu marqués pour les liquides amyliques employés plus haut, c'est que l'alcool ordinaire, dissous dans l'eau en même temps que l'alcool amylique, dispute cet alcool aux liquides en présence et réussit, dans tous les cas étudiés, à le retenir. Mais si l'on opère avec des dissolutions simples d'alcool amylique dans l'eau, dissolutions qui, comme le montre le tableau ci-dessous, ont des tensions superficielles très-différentes, on obtient des résultats discordants, parce que, l'alcool amylique étant entraîné par le liquide à émulsionner, la tension superficielle du liquide ne demeure pas après l'émulsion ce qu'elle était avant.

Le liquide amylique le plus concentré dont je me sois servi est une dissolution saturée d'alcool amylique du commerce dans l'eau, renfermant sur 100 centimètres cubes $5^{cc},2$ d'alcool amylique. Ce liquide, successivement étendu de $\frac{1}{4}$, 1 et 3 fois son volume d'eau, a donné les liquides I, II, III et IV, étudiés ci-dessous.

	TENSION superficielle.	DENSITÉ.	VISCOSITÉ.	DURÉE de la mousse.
I.	0,38	0,990	1,6	0″
II	0,42	0,995	1,2	0″
III.	0,49	1,000	1,0	50″
IV.	0,61	1,000	1,0	30″

Voici les résultats que l'on obtient en mettant en contact avec ces liquides l'huile d'olives, dont la tension superficielle est 0,44, et l'essence de térébenthine de tension = 0,37.

Huile d'olives. (T. S. = 0,44.)

	2′	5′	10′
I.	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1
II	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
III.	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$
IV	1	1	1

Essence de térébenthine. (T. S. = 0,37.)

	5′	10′	20′
I.	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{4}$
II	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
III.	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$

Le maximum de stabilité est pour chacun de ces deux liquides, surtout au commencement de l'opération, pour le liquide amylique dont la tension superficielle est la plus voisine, mais les différences sont faibles et vont en s'effa-

çant. Si l'on essaye de plus de refaire l'émulsion lorsqu'elle est détruite, on constate qu'elle est beaucoup moins stable que la première fois, et, finalement, qu'il est presque impossible de la reproduire de nouveau. Or, en mesurant à ce moment-là la tension superficielle du liquide II pour l'huile, c'est-à-dire de celui qui devrait émulsionner le mieux, on constate qu'elle a été amenée à 0,57 par la disparition de l'alcool amylique. De même, celle du liquide I pour l'essence de térébenthine, est devenue, dans les mêmes conditions, 0,52.

Voici maintenant des cas où ce phénomène ne se produit pas, ou bien n'a qu'un effet insensible.

Huile de noix. (T. S. = 0,45.)

	2′	5′	30′	60′	90′
I........	0	0	1/20	1/10	1/5
II	0	0	0	1/20	1/10
III.......	0	1/01	1/5	1/3	1/2
IV	0	1/10	1/5	1/2	2/3

Essence de genièvre. (T. S. = 0,37.)

	2′	45′
I............	1/20	2/3
II	1/10	1
III...........	1/10	1
IV...........	1	1

Les émulsions ont donc leur maximum de stabilité avec les liquides dont les tensions superficielles sont le plus voisines, toutes choses égales d'ailleurs. Mais, même avec les

liquides qui remplissent ces conditions, on voit que les émulsions sont très-peu persistantes, c'est que les liquides amyliques étudiés sont à la fois très-peu visqueux, très-peu mousseux, et ont une densité très-voisine de celle de l'eau, par conséquent très-différente en général de celle des liquides avec lesquels on les mélange. L'étude des diverses solutions alcooliques va nous amener à observer très-nettement la double action de la tension superficielle et de la densité.

Je me suis servi de liquides alcooliques de titres variant de 10 en 10 degrés. Voici les résultats de leur étude.

	TENSION superficielle.	DENSITÉ.	VISCOSITÉ.	DURÉE de la mousse.
Alcool à 10°..	0,68	0,986	1,6	30′
» 20...	0,56	0,975	2,2	15″
» 30...	0,48	0,964	2,7	2″
» 40...	0,43	0,951	3,3	2″
» 50...	0,39	0,933	3,5	2″
» 60...	0,37	0,913	3,4	1″
» 70...	0,36	0,889	3,0	1″
» 80...	0,34	0,863	2,5	1″
» 90...	0,33	0,833	2,0	0″

La viscosité de ces diverses dissolutions, quoique variable, ne sera pas une cause d'erreur, car elle varie très-peu pour les mélanges alcooliques de 40 à 70 degrés, qui sont précisément les plus émulsifs.

Voici alors les résultats trouvés en agitant ces divers liquides avec de l'huile d'olives.

Huile d'olives. (T. S. = 0,44.)

	10′	30′	60′	4h	7h	10h	24h
10°.....	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{6}$	1	1	1	1	1
20......	0	0	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	1
30......	0	0	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{4}$
40......	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{4}$
50......	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
60......	0	0	0	0	0	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{10}$
70......	0	0	0	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$
80......	0	0	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1

On aperçoit très-nettement deux maximums, l'un au voisinage de l'alcool à 40 degrés, qui correspond à l'égalité des tensions superficielles, l'autre au voisinage de l'alcool à 60 degrés, qui correspond à l'égalité des densités. Le même phénomène se produit pour l'huile de noix.

Pour l'essence de térébenthine et l'essence de genièvre, qui sont plus légers et ont des tensions superficielles plus faibles que les huiles, les deux maximums se confondent en un seul.

Essence de genièvre. (T. S. = 0,37.)

	5′	1h	3h	6h	20h
20°......	1	1	1	1	1
30.......	1	1	1	1	1
40.......	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$	1	1
50.......	0	0	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$
60.......	0	0	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$
70.......	0	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$	1
80.......	0	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{2}{2}$	1

L'alcool à 80 degrés a dissous une certaine quantité d'essence, mais les autres sont presque sans action. L'essence de térébenthine fournit des résultats analogues, et l'on voit trés-bien que c'est au voisinage de l'alcool à 60 degrés que l'émulsion a sa plus grande stabilité. Pour préciser davantage, j'ai étudié les alcools de degrés intermédiaires entre 50 et 60 degrés. Voici les résultats obtenus.

Essence de térébenthine. (T. S. = 0,38.)

	4^h	18^h
50°..........	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
52..........	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{10}$
55..........	0	0
60..........	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{3}$

C'est donc l'alcool à 55 degrés qui donne l'émulsion la plus stable, c'est-à-dire encore à très-peu près l'alcool de même tension superficielle que l'essence.

Toutes ces émulsions, exposées à une température de 30 degrés, se détruisent avec plus de rapidité qu'à la température ordinaire, mais en conservant le même ordre. L'action de la chaleur diminue en effet, mais assez régulièrement pour la plupart des liquides, la tension superficielle.

Ces émulsions alcooliques présentent plus souvent que les autres une particularité qui pourrait induire en erreur. Il arrive quelquefois qu'après une longue agitation, des liquides qui devraient s'émulsionner se séparent l'un de l'autre en quelques secondes. A plusieurs reprises, le même phénomène se reproduit; puis, après une dernière agitation, l'émulsion se fait, et la séparation est alors très-longue.

J'ai émulsionné avec ces mêmes liqueurs du pétrole et de la benzine; mais les résultats sont discordants. Avec le pétrole, l'alcool le plus émulsif devrait être l'alcool à 75 degrés. On trouve que l'émulsion est également stable avec les alcools à 60 et 70 degrés. C'est que la viscosité et la propriété de donner de la mousse persistante interviennent avec la benzine, qui est soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90 degrés. Ce phénomène de dissolution intervient même pour les alcools de degré faible, et fausse les résultats.

L'action de la tension superficielle et de la densité étant mise en évidence par les expériences qui précèdent, nous sommes amenés à étudier celle de la viscosité. Cette propriété est surtout développée dans les solutions gommeuses dont les pharmaciens font un très-grand usage. Le plus ordinairement, ils emploient une solution à 10 pour 100 de gomme arabique. Cette solution a une densité et une tension superficielle très-voisines de celles de l'eau; elle est aussi très-peu mousseuse, et les solutions qu'on obtient en l'étendant d'eau lui ressemblent sous tous ces rapports; mais les viscosités sont très-différentes et représentées par les nombres suivants :

Solutions à...	10,	5,	2,5,	1,25,	0,5 pour 100.
Viscosité.....	6	3,5	2,3	1,7	1,3.

Or, les émulsions préparées avec ces divers liquides sont d'autant plus stables que le liquide est plus visqueux. Ainsi, après cinq heures, de l'huile émulsionnée est réunie en masses homogènes dans les dissolutions à $0^{\circ},5$ et $1^{\circ},25$. Il y en a encore moitié d'émulsionnée dans celle à $2^{\circ},5$, $\frac{9}{10}$ dans celle à 5 pour 100, et à peine quelques gouttes visibles à l'œil nu dans l'autre.

La marche du phénomène est en outre très-différente ici de ce qu'elle est avec les liquides à tension superficielle faible. Il est d'abord difficile de produire une émulsion

fine, et, au delà d'une certaine limite, les gouttelettes d'huile se laissent difficilement briser par l'agitation. Inversement, l'huile très-divisée met d'abord un temps très-long à se réunir en gouttelettes un peu grosses, visibles, par exemple, à l'œil nu; mais, à partir de ce moment, l'agglomération se fait vite, et ce mode de terminaison de l'émulsion est caractéristique, et paraît se produire toutes les fois que les liquides mis en contact et émulsionnés ont des tensions superficielles très-différentes. Ainsi il est très-net pour un mélange fortement agité, et à plusieurs reprises, d'eau et d'éther.

Aussi s'explique-t-on très-bien la pratique des pharmaciens pour faire les émulsions gommeuses, pratique qui consiste, pour la préparation du looch huileux du Codex, par exemple, à faire d'abord un mucilage avec de la gomme et deux fois son poids d'eau, et à y ajouter l'huile par petites portions, en soumettant chaque fois le mélange à une trituration prolongée. On divise ainsi l'huile en gouttelettes très-fines, qui, grâce au mucilage, restent séparées les unes des autres. Puis, quand, pour l'usage, on délaye ce mucilage dans l'eau, ces gouttelettes doivent mettre un temps d'autant plus long à s'agglomérer qu'elles étaient originairement plus fines. Si les liquides à émulsionner avaient des tensions superficielles voisines, l'opération serait bien plus facile. Il suffirait d'agiter quelque temps pour avoir une très-belle émulsion.

Avec la gomme adragante, l'effet est encore plus sensible qu'avec la gomme. 10 grammes de gomme adragante dans 500 centimètres cubes d'eau donnent une masse presque solide, dans laquelle une baguette de verre se tient debout. Étendue à 1 litre, cette masse est assez gélatineuse pour ne pouvoir passer au travers de mes compte-gouttes. Ce n'est qu'en étendant à 2 litres que je puis mesurer la tension superficielle de la dissolution. Elle est presque identique à celle de l'eau. Même résultat pour la densité et la per-

sistance de la mousse. En étendant d'eau, ces propriétés varient à peine, mais la viscosité change beaucoup, ainsi que le montrent les nombres suivants :

Solutions de gomme adragante à.....	0,5,	0,25,	0,1,	0,05,	0,025,	0,01 p. 100.
Viscosités.........	30	10	4	2	1,5	1,3.

La viscosité de ces divers liquides est, comme on voit, très-considérable. Mais ce fait tient en partie à une circonstance spéciale. Lorsqu'on se sert, comme je l'ai fait, de la gomme en larmes, la dissolution n'est jamais complète, et il reste toujours dans le liquide des pellicules colloïdales qui doivent évidemment être pour beaucoup dans la lenteur du mouvement du liquide à travers un tube capillaire. Ce qui le prouve du reste, c'est que, si l'on filtre le liquide, ce qui lui laisse même densité, même tension superficielle, etc., le liquide filtré coule beaucoup plus vite que l'autre, et, corrélativement, il conserve beaucoup moins longtemps à l'huile la forme d'émulsion. C'est ce que démontrent les expériences suivantes.

J'ai fait deux dissolutions de gomme adragante à 0,5 pour 100, l'une avec de la gomme en poudre, la seconde avec de la gomme en larmes. Chacune de ces deux dissolutions a été filtrée en partie, ce qui a donné quatre liquides différents, que l'on a émulsionnés avec le double de leur volume d'huile. Voici quel était l'état de ces émulsions après un repos de trente-six heures :

Gomme en larmes non filtrée...	Très-fins globules d'huile à la surface, le reste en émulsion.
» » filtrée......	$\frac{1}{10}$ d'huile séparée.
Gomme en poudre non filtrée..	$\frac{1}{10}$ d'huile séparée.
» » filtrée......	$\frac{1}{2}$ d'huile séparée.

De là résulte qu'on a bien raison, dans les pharmacies, de préférer, pour faire les émulsions, la gomme en larmes

et de ne pas filtrer. L'effet que l'on cherche à produire est dû, en effet, à la présence de pellicules presque solides en suspension dans le liquide gommeux, pellicules que la pulvérisation de la gomme paraît briser en partie, mais qu'en tout cas le filtre sépare.

En résumé, on voit que, lorsque la viscosité est très-développée dans un liquide, elle peut lui communiquer, même en l'absence complète des autres conditions, la faculté de devenir émulsif. Nous allons être conduit à des conclusions analogues en étudiant l'influence de la propriété, plus ou moins développée chez les diverses liqueurs, de fournir une mousse persistante après agitation. Ici nous allons trouver les liquides émulsifs les plus connus, les liquides savonneux.

Les dissolutions de savon dans l'eau peuvent, en effet, comme on sait, devenir très-mousseuses. Mais, de plus, leur tension superficielle est d'autant plus différente de celle de l'eau qu'elles sont plus concentrées. Il suffit, pour s'en convaincre, de jeter les yeux sur le tableau suivant, qui donne les résultats de l'étude faite sur diverses dissolutions de savon de Marseille dans l'eau distillée :

	TENSION superficielle.	DENSITÉ.	VISCOSITÉ.	DURÉE de la mousse (1).
$\frac{1}{100}$ de savon.	0,44	1,01	1,3	Indéfinie.
$\frac{1}{200}$ » . . .	0,46	1,005	1,1	Id.
$\frac{1}{400}$ » . . .	0,48	1,0	1,0	Id.
$\frac{1}{800}$ » . . .	0,50	1,0	1,0	Id.
$\frac{1}{1600}$ » . . .	0,57	1,0	1,0	20^h
$\frac{1}{3200}$ » . . .	0,75	1,0	1,0	30′
$\frac{1}{6400}$ » . . .	0,90	1,0	1,0	1′

(1) La durée de la mousse à la surface des dissolutions très-étendues de savon est très-variable. Elle est d'autant plus grande qu'on a évité avec

Ces liquides, très-mousseux et de tensions superficielles faibles, doivent donner des émulsions très-persistantes. Les agite-t-on avec de l'huile, on observe les résultats suivants :

Huile d'olives. (T. S. = 0,44.)

	1^h	24^h	48^h	15 JOURS.	1 MOIS.
$\frac{1}{100}$..........	0	0	0	0	$\frac{1}{10}$
$\frac{1}{200}$..........	0	0	0	0	$\frac{1}{10}$
$\frac{1}{400}$..........	0	0	0	1	1
$\frac{1}{800}$..........	0	0	$\frac{1}{2}$	1	1
$\frac{1}{1600}$..........	0	$\frac{1}{2}$	1	1	1
$\frac{1}{3200}$..........	1	1	1	1	1
$\frac{1}{6400}$..........	1	1	1	1	1

L'émulsion de l'huile avec l'eau de savon à $\frac{1}{100}$, qui a même tension superficielle que l'huile et qui est mousseuse, semble donc avoir une durée presque indéfinie. Le liquide émulsionné se réunit rapidement, il est vrai, à la surface de l'eau de savon; mais les lamelles de cette eau ne se brisent pas, les globules d'huile restent isolés les uns des autres, et l'on peut même chauffer sans activer beaucoup leur réunion. A 70 degrés, au bout de huit heures, il n'y a encore aucune agglomération de l'huile dans l'eau à $\frac{1}{100}$.

On pourrait supposer que cet effet est dû en grande partie à la saponification de la matière grasse interposée. Mais de l'eau de savon à $\frac{1}{100}$ peut émulsionner plusieurs fois son volume d'huile d'olives, c'est-à-dire un poids d'huile

plus de soin l'accès de l'acide carbonique. Cet acide a, en effet, la propriété de décomposer l'eau de savon. C'est lui qui d'ordinaire, au bout de quelque temps, la rend laiteuse. Aussi l'analyse hydrométrique est-elle essentiellement vicieuse appliquée aux eaux riches en acide carbonique. De l'eau distillée sortant d'un appareil à eau de Seltz se comporte comme une dissolution saturée de sulfate de chaux.

égal à plusieurs centaines de fois le poids de savon qu'elle contient. Si donc il y a action chimique, elle ne suffit pas pour expliquer le résultat obtenu. D'ailleurs le phénomène est le même avec des liquides sur lesquels la saponification ne se produit pas. Ainsi l'eau de savon émulsionne facilement l'éther, l'essence de térébenthine, le pétrole, la benzine, etc. Voici comment se comportent ces deux derniers :

Pétrole. (T. S. = 0,35.)

	1^h	2^h	5^h	20^h
$\frac{1}{100}$	0	0	0	0
$\frac{1}{200}$	0	0	0	0
$\frac{1}{400}$	0	0	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$
$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$

Benzine. (T. S. = 0,35.)

	1^h	2^h	5^h	20^h
$\frac{1}{100}$	0	0	0	0
$\frac{1}{200}$	0	0	0	0
$\frac{1}{400}$	0	0	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{20}$
$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{9}{10}$	1

On voit que les émulsions avec les dissolutions à $\frac{1}{100}$ et à $\frac{1}{200}$ sont très-persistantes, malgré la différence encore sensible des tensions superficielles des liquides mis en contact, et la cause en est évidemment due à la propriété de l'eau de savon de donner de la mousse persistante.

L'influence de cette propriété va, du reste, ressortir avec plus d'évidence de la comparaison entre ces eaux de savon

et les dissolutions de bois de Panama. Pour les préparer, j'ai pris de ce bois, ou mieux un pain de panamine Rozière, dont j'ai dissous 10 grammes dans 100, 200, 400, 1000 et 2000 centimètres cubes d'eau, ce qui m'a donné les cinq liquides suivants :

	TENSION superficielle.	DENSITÉ.	VISCOSITÉ.	DURÉE de la mousse
I...........	0,74	1,07	1,3	Indéfinie.
II..........	0,75	1,04	1,1	Id.
III..........	0,79	1,02	1,0	Id.
IV..........	0,83	1,01	1,0	Id.
V..........	0,87	1,00	1,0	2 jours.

On voit que tous ces liquides ont, en moyenne, une tension superficielle plus considérable que les liquides savonneux étudiés plus haut, mais que, surtout pour les dissolutions très-étendues, la durée de la mousse est bien plus longue. La densité et la viscosité sont d'ailleurs à peu près les mêmes dans les deux cas.

Or, si l'on fait des émulsions avec les liquides ci-dessus et l'huile d'olives, on constate qu'au bout de quarante-huit heures l'émulsion n'est détruite nulle part, même en partie, tandis que, comme nous l'avons vu, avec l'eau de savon, elle est détruite, au bout du même temps, dans tous les liquides qui n'ont pas une tension superficielle voisine de celle de l'huile.

Il y a plus : avec la benzine et le pétrole, dont les tensions sont très-différentes de celles des dissolutions de panamine, ce sont les liquides III et IV, c'est-à-dire les plus mousseux, qui donnent les émulsions les plus stables.

Les dissolutions d'extrait de saponaire donnent à peu près les mêmes effets que les solutions de panamine, auxquelles elles ressemblent du reste beaucoup sous tous les

rapports : avec elles encore, les émulsions sont très-faciles et leur séparation très-lente. Les gouttelettes huileuses s'enveloppent toujours d'une lamelle liquide qui ne se brise pas, et il arrive même quelquefois que, lorsque la masse huileuse est tout entière réunie à la surface, les gouttelettes d'huile et les lamelles qui les séparent sont tellement enchevêtrées, qu'elles forment presque une masse solide, et qu'on peut renverser le tube qui contient le mélange sans qu'il en tombe rien. Tel est aussi le cas quelquefois pour l'eau de savon, et cette identité d'effets produits par tous ces liquides, que l'on emploie, comme on sait, à nettoyer les étoffes, nous conduit à penser que ce nettoyage se réduit, dans la grande majorité des cas, à faire entrer en émulsion la matière grasse qui imprègne le tissu. Même avec le savon, s'il y a action chimique, elle joue un rôle secondaire, et les liquides savonneux n'agissent que comme liquides mousseux et à tension superficielle faible.

S'il en est ainsi, on conçoit que ces phénomènes doivent intervenir dans tous les lessivages. Quand, par exemple, on emploie une dissolution de carbonate de soude, il est bien évident que, si l'on chauffe, une véritable saponification de la matière grasse contenue dans les tissus peut se produire; mais, quand on opère à froid et avec des dissolutions moyennement étendues, à 1 pour 100, par exemple, la saponification ne joue qu'un rôle restreint. Seulement, voici alors ce qui se passe : la faible quantité de savon formée intervient puissamment pour diminuer la tension superficielle de l'eau, pour lui permettre de mousser, et l'action qui a commencé par être chimique devient ensuite une pure action physique. La transformation préalable de l'alcali en savon n'a pour effet que de supprimer la première partie du phénomène.

On voit donc, en résumé, que la propriété émulsive d'un liquide dépend de quatre choses : sa densité, sa viscosité, sa tension superficielle et sa faculté de devenir mousseux

par l'agitation, faculté qui accompagne toujours celle de se gonfler en bulles persistantes. En songeant alors aux résultats du dernier Mémoire de M. Plateau [1], on voit que ces quatre conditions se réduisent à trois : la densité, dont l'influence est inévitable, la tension superficielle et la viscosité. M. Plateau fait, en effet, dériver la propriété de donner des bulles d'un certain rapport entre la tension et la viscosité des couches superficielles, et ce rapport exige que la tension superficielle soit aussi petite que possible.

Liquides émulsifs de l'organisme.

Nous pouvons maintenant étudier, au point de vue des résultats précédents, quelques-uns des liquides de l'organisme qui ont la propriété d'émulsionner les matières grasses.

En premier lieu se présente la bile. Pour l'étudier, je me suis procuré une vésicule biliaire de bœuf dont j'ai extrait la bile. Filtrée, elle avait pour densité 1,28. Sa tension superficielle était 0,77, sa viscosité 2. De plus, le liquide ne mousse pas par l'agitation. La bile ressemble donc aux dissolutions gommeuses, avec cette différence qu'elle a une tension superficielle beaucoup plus faible. Elle émulsionne en effet l'huile; mais, au bout de vingt-quatre heures, le $\frac{1}{5}$ de l'huile forme déjà une masse homogène, et le reste est en grosses gouttes séparées par des lamelles de liquide. Le mode de terminaison de l'émulsion est donc le même que celui que nous avons trouvé plus haut pour les solutions de gomme.

J'aurais voulu faire une étude analogue sur le suc pancréatique; malgré de nombreux efforts, il ne m'a pas été possible de m'en procurer. Je me suis borné à sacrifier un cabiai en pleine digestion dont le pancréas, pesant environ

---

[1] *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, 8e série, t. XXXVII.

2 grammes, a été broyé dans un mortier avec du sable et 6 centimètres cubes d'eau. Ce liquide avait pour tension superficielle 0,83. Nul doute alors que le suc pancréatique pur n'ait une tension superficielle faible. On sait, de plus, que, probablement à cause de l'albumine qu'il renferme, il mousse fortement par l'agitation. A raison de toutes ces circonstances, et aussi parce que sa densité est inférieure à celle de la bile, on voit qu'il doit beaucoup mieux émulsionner que celle-ci. Il se rapproche des dissolutions de panamine et de savon, et, en effet, la dissolution dans l'eau que j'en avais préparée, émulsionnée avec de l'huile, a laissé celle-ci s'agglomérer à la surface en une masse semi-fluide; mais, au bout de quinze jours, il n'y a encore que $\frac{1}{5}$ de l'huile qui ait repris sa forme ordinaire.

Quant à sa viscosité, qui n'est pas tout à fait ce que, dans le langage ordinaire, on désigne sous ce nom, je n'ai pas réussi à la mesurer. Cette propriété a une certaine importance, quand on songe que l'usage du suc pancréatique est d'emporter dans la circulation les matières grasses. Celles-ci circulent très-difficilement dans les tubes capillaires; mais lorsqu'elles sont émulsionnées, le tube se mouille à l'intérieur du liquide qui les émulsionne, précisément par la raison qui fait que, dans certains cas, ce liquide peut remplacer l'huile dans les mailles d'un tissu, et si ce liquide est moins visqueux que l'huile, le mouvement devient tout de suite plus facile et par conséquent plus rapide sous une même pression. Par exemple, à travers un tube capillaire, à la température de 20 degrés :

De l'huile coulait en				140′
Un mélange de 20 de bile de bœuf et 80 d'huile en...				23′
»	40	»	60 » en...	21′
»	60	»	40 » en...	15′
»	80	»	20 » en...	14′ 15″
L'eau pure en				10′ 10″

La présence d'une très-faible quantité de bile active donc, dans une proportion énorme, le passage de l'huile à travers les tubes capillaires. Avec le suc pancréatique, s'il est moins visqueux que la bile, l'effet doit être encore plus marqué.

Après la bile et le suc pancréatique viennent les autres liquides de l'organisme qui se sont montrés doués de propriétés émulsives beaucoup moins actives.

J'en excepte cependant le lait, qui, dans l'état où il sort des mamelles, est une véritable émulsion. J'en ai étudié divers échantillons; je donnerai ici les nombres que j'ai obtenus pour l'un d'eux, que j'ai successivement étendu de 1, 3 et 7 fois son volume d'eau.

	TENSION superficielle.	DENSITÉ.	VISCOSITÉ.	DURÉE de la mousse.
Lait pur.........	0,77	1,033	1,6	24^h
1 v. lait et 1 v. eau.	0,77	1,024	1,2	2^h
1 v. lait et 3 v. eau.	0,81	1,011	1,1	2′
1 v. lait et 7 v. eau.	0,83	1,007	1,05	30″

Le lait a, comme on sait, les plus grandes ressemblances avec les solutions de panamine. Aussi, comme elles, laisse-t-il la matière grasse, lorsqu'elle est montée à la surface, prendre peu à peu la forme solide. On comprend même bien, en partant des résultats ci-dessus, l'opération du barattage. Elle a pour effet de briser les lamelles de liquide interposées entre les globules butyreux et de forcer ceux-ci à se réunir, et l'on voit qu'il est inutile d'admettre que les globules gras sont enveloppés chacun d'une membrane spéciale que le choc de la baratte aurait pour effet de briser. Si ce sont bien les lamelles de liquide interposé qui s'opposent à la réunion des globules, en diminuant la résistance de ces lamelles on doit faciliter le barattage. Or

le tableau ci-dessus montre que du lait étendu de son volume d'eau mousse beaucoup moins que le lait pur. Il doit donc se prêter plus facilement à la séparation du beurre, et l'on s'explique ainsi une observation intéressante de M. Boussingault, et qui paraît au premier abord un peu paradoxale, que « du lait pur qui ne cède plus rien à la baratte peut, étant étendu d'eau, donner une nouvelle quantité de beurre ».

Enfin j'étudierai, pour terminer, les liquides contenus dans les œufs. J'ai pris un œuf frais de poule, dont j'ai séparé le blanc et le jaune, que j'ai étendus chacun de quatre fois leur poids d'eau. Ces deux liquides ont donné les résultats suivants :

	TENSION superficielle.	DENSITÉ.	VISCOSITÉ.	DURÉE de la mousse.
Blanc........	0,97	1,005	1,2	24^h
Jaune........	0,66	1,01	2	3″

Ces deux liquides sont donc très-différents l'un de l'autre : le blanc se rapproche des dissolutions de panamine, et émulsionne, parce qu'il donne une mousse persistante; le jaune a, au contraire, une faible tension superficielle, et l'on voit tout de suite la cause de son emploi dans les pharmacies, lorsqu'il s'agit d'émulsionner rapidement une huile ou une graisse.

On pouvait, du reste, prévoir la différence des tensions superficielles en songeant avec quelle difficulté ces deux liquides se mélangent l'un à l'autre.

SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION DE LA HOUILLE;

Par MM. A. SCHEURER-KESTNER et Charles MEUNIER.

La chaleur de combustion de la houille n'a pas encore été déterminée. La difficulté de brûler de petites quantités d'un combustible tel que la houille, celle d'obtenir un échantillon moyen représentant réellement le combustible que l'on veut connaître, ont sans doute arrêté les physiciens tentés de s'occuper d'un pareil sujet [1].

Notre but étant d'arriver à connaître *la chaleur totale que produit un combustible, complétement brûlé et sans aucune perte,* en un mot, *sa chaleur de combustion,* nous avons dû recourir à des appareils analogues à ceux qui avaient été appliqués dans le même but à d'autres substances, et dont les résultats avaient été reconnus exacts.

Or, le calorimètre à combustions vives de MM. Favre et Silbermann remplissait parfaitement ce but, si nous parvenions à écarter les difficultés qui s'opposaient à la combustion d'une substance comme la houille, et si nous opérions sur des échantillons représentant ce combustible d'une manière exacte. En modifiant un des détails de l'appareil de MM. Favre et Silbermann, et en prenant certaines précautions qui sont indiquées dans ce Mémoire, nous sommes parvenus à brûler les échantillons de la houille en poudre.

Quant aux échantillons, ils sont prélevés avec un très-grand soin et par une méthode qui nous donne la certitude d'avoir opéré sur une matière analogue à celle qui est employée pour les chauffages des foyers.

---

[1] Une seule expérience de Dulong a été indiquée. Le nombre 7600 est donné comme représentant une houille moyenne; mais ni la composition de cette houille, ni sa teneur en cendres ne sont indiquées, et le nombre cité n'a aucune valeur.

A cet effet, les tas de houille, comprenant environ 20000 kilogrammes de combustible, ont été étalés, les gros morceaux ayant été préalablement concassés; un échantillon d'une centaine de kilogrammes a été prélevé sur toute la surface du tas, qui occupait une cinquantaine de mètres carrés.

Cet échantillon a été broyé à la meule. La matière broyée a été étalée et partagée en quatre portions par deux lignes en croix; on a prélevé deux triangles opposés par les sommets; cette manœuvre a été répétée jusqu'à ce qu'il ne restât plus que quelques kilogrammes de matière, qui ont été pulvérisés plus soigneusement, et sur lesquels on a recommencé les divisions comme d'abord.

Enfin un échantillon de 200 grammes a été conservé et mis immédiatement dans un flacon bien bouché.

Lorsqu'il s'agissait de procéder à une analyse ou à un essai au calorimètre, l'échantillon a encore été prélevé de la même manière, par divisions successives sur le contenu des flacons.

Une vingtaine de grammes provenant de cette division étaient introduits dans un tube à expérience muni d'un bouchon, et agités vivement dans le tube, afin de faire un mélange intime; enfin, par surcroît de précautions, nous faisions tomber du tube, pour la prise d'essai, une tranche complète de la poudre accumulée en cylindre près du bouchon.

Cependant, malgré les soins que nous avons mis à ces fractionnements, il nous est arrivé quelquefois de trouver dans les échantillons un peu plus ou un peu moins de cendres que n'en donnait la combustion faite en grand. Mais ces différences proviennent des petits morceaux de schistes qui se glissent dans le mélange en plus ou moins grand nombre, et ne peuvent pas avoir une très-grande influence sur le résultat. Lorsque la houille n'est pas finement pulvérisée, on obtient des résultats différents, quant à la te-

neur en cendres, même avec des prises provenant du même flacon.

Nous avons du reste ramené tous nos résultats à la houille pure, humidité et cendres déduites.

Les dosages du carbone et de l'hydrogène ont été faits en brûlant, dans un courant d'oxygène, la houille placée dans une nacelle de platine.

Les cendres étaient déterminées par la pesée de la nacelle de platine, après la combustion.

Nous n'avons dosé l'azote que dans la houille de Ronchamp; pour celles de Saarbrück, nous avons admis $\frac{1}{2}$ pour 100 dans la houille brute, en acceptant ainsi le nombre donné par M. Brix [1], dans son grand ouvrage sur les houilles prussiennes.

Nous nous en sommes tenu, au reste, aux dosages du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, des cendres et de l'eau hygrométrique, les autres éléments étant de peu d'importance; la différence entre l'addition des nombres obtenus ainsi et la totalité de la substance a été comptée comme oxygène.

Le calorimètre que nous avons employé est celui à combustions vives, de MM. Favre et Silbermann, décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1852, t. XXXIV, p. 357, auquel nous avons apporté quelques légères modifications commandées par la nature de la substance que nous avions à brûler.

Celui dont nous nous sommes servi a été construit par M. Salleron.

La houille est un corps difficile à brûler, même dans un courant d'oxygène. Lorsque l'alimentation d'oxygène est faible, elle ne tarde pas à s'éteindre; dans un courant de gaz assez fort, au contraire, la combustion est tellement

---

(1) Brix, *Recherches sur le pouvoir calorifique des combustibles les plus importants de la Prusse*. Berlin, 1853.

vive et la chaleur dégagée si intense, que les hydrocarbures se dégagent en grandes quantités des portions avoisinant la matière en combustion; dans ce cas, outre les difficultés de l'évaluation du pouvoir calorifique de l'hydrocarbure qui se dégage, il se produit des explosions assez violentes ([1]).

Après bien des tâtonnements nous avons reconnu qu'il convient :

1° De ne pas employer plus de $\frac{1}{2}$ gramme de substance dans un appareil de ce volume;

2° D'employer, pour certaines houilles, au lieu d'oxygène pur, un mélange composé de 60 pour 100 d'oxygène et de 40 pour 100 d'azote;

3° De faire arriver le courant gazeux avec une vitesse assez grande pour maintenir la combustion très-vive;

4° Enfin de remplacer le panier ou la cartouche employés par MM. Favre et Silbermann, par un autre appareil permettant de brûler un corps pulvérisé et de peser sans perte les cendres produites. Ces conditions ont pu être remplies grâce à l'emploi d'un thermomètre très-sensible, et à celui de l'appareil en platine figuré ci-après (p. 440) :

Il se compose d'une capsule *a*, liée par trois fils de même métal *bbb* à un tube cc', dont l'ouverture inférieure débouche au centre de la circonférence formée par le bord de la capsule.

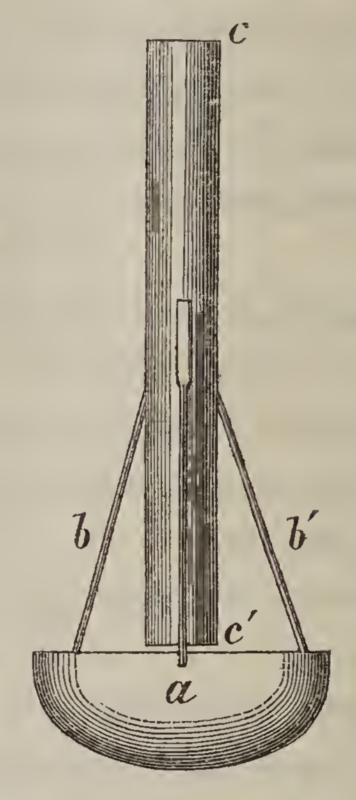
L'extrémité supérieure *c* s'engage à frottement dans le bout du chalumeau à oxygène qui passe à travers le bouchon de la chambre de combustion, de manière que le gaz, arrivant en *c*, se rend au milieu de la masse combustible contenue dans la capsule.

Toutes les jointures de la chambre de combustion ont été lutées avec du caoutchouc fondu.

La houille destinée à l'essai calorimétrique est directe-

([1]) Dans une de nos premières expériences, une explosion a déplacé le porte-chalumeau et l'a projeté hors de l'appareil.

ment pesée dans la capsule même *a*; on y pèse aussi les cendres après la combustion.



L'allumage se fait au moyen d'une parcelle de charbon de bois pesant moins de 1 milligramme, et que l'on introduit par l'ouverture du chalumeau, en interrompant momentanément le courant d'oxygène. Comme nous avons été obligés à n'employer qu'une quantité de houille fort-petite, nous avons dû faire usage d'un thermomètre assez sensible pour que les erreurs d'observation ne fussent pas supérieures à quelques millièmes. L'élévation de température de l'eau du calorimètre ne dépassait généralement pas 1 degré du thermomètre ordinaire, tandis qu'en employant, comme MM. Favre et Silbermann, 2 grammes de substance, elle est de 8 à 10 degrés. Nous avions, il est vrai, l'avantage de diminuer les chances d'erreur relatives au réchauffement et au refroidissement extérieurs, mais il nous eût été impossible de faire usage de thermomètres ordinaires.

Le thermomètre dont nous nous sommes servi a été construit avec un très-grand soin par M. Baudin, et nous en avons été très-satisfaits.

C'est un thermomètre métastatique de Walferdin, renfermant 63 grammes de mercure; 1 degré comprend 36 millimètres, et est divisé en 50 parties : il est très-facile d'observer les dixièmes, de sorte que les lectures se font à $\frac{1}{500}$ de degré ou à moins de 2 millièmes de l'élévation totale de température.

Si l'erreur avait lieu dans le même sens pour ces deux lectures, initiale et finale, elle pourrait être du double; mais, comme on le verra, la donnée thermométrique ne constituant guère que les deux tiers de la chaleur totale de la houille essayée, on peut affirmer que les chances d'erreurs maxima, dans les plus mauvaises conditions, sont de 3 millièmes.

Nous avons dit déjà que, pour maintenir la combustion, nous avons dû nous servir d'un courant gazeux assez fort. Dans ces conditions, l'absorption de l'acide carbonique par la potasse caustique n'a pas lieu d'une manière assez complète, à moins d'augmenter le nombre des tubes à boules de Liebig et, par suite, la hauteur de la colonne liquide à vaincre, inconvénient que nous avons évité par l'emploi de la chaux sodée. L'emploi de ce corps comme absorbant de l'acide carbonique a été recommandé par M. Mulder [1].

L'absorption de l'acide carbonique par la chaux sodée est si prompte que nous avons pu, sans employer un nombre de tubes en U supérieur à trois, faire usage d'un courant de gaz très-rapide.

On verra, par les nombres suivants, qu'un tube à chaux sodée, en suivant un autre qui a absorbé jusqu'à 100 milligrammes d'acide carbonique, n'en absorbe que quelques milligrammes, quelquefois même pas du tout.

Nous avons institué ces expériences en faisant précéder

---

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, de Frésénius, t. I, p. 4, cité par le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, p. 471.

les trois tubes à chaux sodée d'un tube à boules de Liebig renfermant, comme d'ordinaire, une dissolution de potasse caustique de 1,32 de densité. Il passait environ huit bulles de gaz par seconde.

	1er tube à chaux sodée.	2e tube à chaux sodée.	3e tube à chaux sodée.
Acide carbonique absorbé.	0,0968	0,0015	0,000
» »	0,1105	0,0000	0,000
» »	0,2855	0,0052	0,000
» »	0,5442	0,0490	0,000
» »	0,0216	0,0012	0,000
» »	0,0243	0,0019	0,000
» »	0,7782	0,2314	0,0004
» »	0,0779	0,0003	0,000
» »	0,0118	0,0000	0,000

Les gaz, en sortant du calorimètre, traversaient un tube de Liebig avec de la potasse, et deux tubes en U renfermant la chaux sodée. Il était très-important d'avoir une absorption complète de l'acide carbonique avant le passage des gaz à travers le tube à oxyde de cuivre, attendu qu'il était recueilli séparément dans un système de tubes à absorption pareil au premier, et que l'oxyde de carbone était calculé d'après le poids de cette substance.

Nous ne sommes pas parvenus à brûler la houille complétement; après chaque opération, le fond et les parois de la capsule restaient tapissés d'une couche de coke et de petites quantités de combustible intact; il fallait, pour obtenir la totalité des unités de chaleur appartenant au combustible, tenir compte du carbone retenu par le coke; c'est ce que nous avons fait de la manière suivante. La capsule de platine, munie de son tube, ayant été sortie de la chambre à combustion, était pesée; puis le carbone en était éloigné par une calcination à l'air; une nouvelle pesée nous indiquait à la fois, et le poids du carbone, qui avait échappé à la combustion, et celui des cendres.

Le calorimètre, avec tous ses accessoires, renfermait :

		Eau.
		gr
Cuivre, $1145^{gr},651$ à 0,09515 de chal. spéc...		109,008
Platine, 21,810 à 0,0324 de chal. spéc.......		0,706
Thermomètre =	Poids du verre plongeant, 12^{gr} à 0,198 de chal. spéc.....	2,400
	Mercure, 63^{gr} à 0,033, *id*...	2,070
L'équivalent en eau du vase est donc de...		114,184

qui, ajoutés aux 2 kilogrammes d'eau du vase, forment un total de 2114 grammes d'eau.

Il y avait une correction à faire pour le refroidissement ou le réchauffement de l'appareil, résultant de la température de la ceinture, température accusée par un thermomètre qui était observé toutes les minutes pendant la durée de l'opération.

MM. Favre et Silbermann ont montré que la même valeur est à compter pour le réchauffement comme pour le refroidissement; nous avons donc pu nous contenter de déterminer cette valeur dans un des sens. Nous avons trouvé que l'influence est de $0^{\circ},0020064$ par minute, et pour une différence de 1 degré entre le bain du calorimètre et la ceinture extérieure. Ce nombre est très-rapproché de celui déterminé par MM. Favre et Silbermaun ($0^{\circ},0020225$) pour un appareil de même construction. Nous avons admis, dans nos calculs, le coefficient $0^{\circ},002$. Du reste, la petite élévation de température que nous avons obtenue par l'emploi de moindres quantités de combustible rend cette correction très-peu importante; nous avons tenu, autant que possible, à maintenir le bain et la ceinture à des températures très-rapprochées.

Ainsi, si d'un côté nous nous sommes trouvés dans des conditions d'exactitude moins grandes par la combustion de petites quantités de matière, nous avons reconquis une grande partie des avantages perdus en employant un ther-

momètre plus sensible, et en diminuant les chances d'erreur dues à l'influence de la température extérieure.

Nos résultats doivent, en général, être un peu au-dessous de la vérité, à cause de la petite quantité de combustible non brûlée et qui se trouve mélangé au coke. Dans l'impossibilité de la déterminer exactement, nous avons dû considérer comme du coke tout le résidu et le compter, cendres déduites, 8080 calories. L'erreur peut s'élever à 100 calories sur 9000 dans les plus mauvaises conditions où nous avons opéré.

En résumé, pour calculer les unités de chaleur développées par la combustion de la substance essayée, nous avons eu à tenir compte des éléments qui suivent :

1° Poids du combustible employé ;

2° Poids du carbone non brûlé, calculé comme ayant dû produire 8080 calories par kilogramme;

3° Poids des cendres qui ont été déduites du poids du combustible ;

4° Détermination de l'hydrogène ayant échappé à la combustion, en le comptant comme ayant dû produire 34600 calories par kilogramme ;

5° Détermination de l'oxyde de carbone ayant échappé à la combustion, en le comptant comme ayant dû produire 2403 calories par kilogramme ;

6° Élévation de température du bain du calorimètre ;

7° Correction relative au réchauffement et au refroidissement.

Nous sommes parvenus à éviter à peu près complétement le dégagement des hydrocarbures ; la houille de Ronchamp seule en a fourni un peu (maximum 8 calories sur 3000).

Un fait remarquable, c'est la petite quantité d'oxyde de carbone qu'ont produit les combustions faites dans notre appareil à capsule comparativement à ce que l'on obtient en se servant de la cartouche de MM. Favre et Silbermann.

Dans les combustions que ces savants ont faites du char-

bon de bois, 7 à 12 pour 100 du carbone se sont transformés en oxyde; lorsque nous nous sommes servis de cette cartouche, nous avons obtenu les mêmes résultats. Avec la capsule, au contraire, nous sommes restés entre 2 et 3 pour 100.

Il nous semble que la formation de l'oxyde de carbone tient à la grande surface de refroidissement que présente la cartouche à l'acide carbonique, au moment où il prend naissance, par suite de la dissociation des gaz à une haute température.

Dans l'appareil à capsule, au contraire, les gaz, avant d'arriver au métal refroidi, sont protégés par une couche gazeuse assez considérable.

Avant de commencer l'essai calorimétrique des houilles, nous avons fait plusieurs essais avec le charbon de bois, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de MM. Favre et Silbermann, et pour nous en servir comme de contrôle à nos propres expériences.

Essai calométrique du charbon de bois.

	MATIÈRE employée, cendres déduites.	OXYDE de carbone.	UNITÉS DE CHALEUR		
			observées.	pour 1 gramme de substance	
				sans l'oxyde de carbone.	y compris l'oxyde de carbone.
1	0,9953	0,2930	8060,5	7575	8098
2	0,7225	0,0956	5850,5	7633	8097
3	0,3460	0,0220	2805,2	7890	8107
4	0,3820	0,0570	3098,0	7850	8110

La moyenne de ces quatre expériences est de 8103. Notre appareil nous donne donc un nombre un peu plus élevé que celui de MM. Favre et Silbermann, qui a été

de 8080; la différence est de 23 calories ou de trois millièmes.

Les expériences 1 et 2 ont été faites en nous servant de la cartouche en platine de MM. Favre et Silbermann et en opérant sur une plus grande quantité de substance; les deux autres ont été faites avec notre capsule munie de son tube.

HOUILLE DU BASSIN DE RONCHAMP.

Premier échantillon. — Cet échantillon provient de vingt wagons, et a été prélevé suivant la méthode que nous avons indiquée; il représente donc la moyenne du combustible de ces vingt wagons. Il date de l'année 1865.

Analyse de la houille.

Échantillon séché à 125 degrés.

Matière employée.	Eau produite.	Acide carbonique.	Cendres.
0,163	0,070	0,456	0,024
0,557	0,219	»	0,086
0,467	0,186	»	»
0,1157	0,046	0,325	»
0,086	0,038	0,264	»

$4^{gr},038$ ont produit $3^{gr},0942$ de coke; $2^{gr},0052$ ont produit $19^{cc},41$ d'azote à 723 de pression et 19 degrés de température. Volume corrigé : $17^{cc},60$.

Ces nombres conduisent à :

Carbone......	76,3	76,6	76,5	»	»
Hydrogène....	4,5	4,6	»	4,37	4,42
Cendres.......	15,0	15,05	»	»	»
Azote.........	1,09	»	»	»	»
Oxygène......	3,11	»	»	»	»
	100,00				

	Moyennes.
Carbone.....	76,46
Hydrogène...	4,39
Cendres.....	15,02
Azote.......	1,09
Oxygène....	3,05
	100,00

	Moyenne.
Coke.............	76,62
Matières volatiles...	23,38
	100,00

	Moyennes.	
Carbone fixe.................	72,57	
Carbone des hydrocarbures....	17,39	27,43
Hydrogène..................	5,09	
Azote......................	1,28	
Oxygène....................	3,67	

Composition de la partie volatile :

Carbone.....	63,41
Hydrogène...	18,58
Oxygène.....	13,12
Azote.......	4,89
	100,00

Carbone fixe............	80,67
Carbone des hydrocarbures.	19,33
	100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
	Poids.	Pour 100		mesurées.	pour 1 gramme de substance brute.	pour 1 gramme de substance sans cendres.
0,3693	0,048	13,0	C .. 0,0673 CO.. 0,025 H... 0,000	29264	7921	9106
0,4065	0,0513	12,6	C... 0,1029 CO.. 0,028 H... 0,000	3236	7961	9111

La houille renfermait encore 0,58 pour 100 d'eau hygrométrique.

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7976 cal.
» » » pure ... 9193

Deuxième échantillon.—Échantillon moyen de 10 000 kilogrammes, prélevé en 1865.

Analyse.

Matière employée.	Eau.	Acide carbonique.	Cendres.
0,1714	0,0664	0,4291	20,3
0,1729	0,0667	0,435	20,8
0,364	0,142	0,916	20,8
0,7437	0,2708	»	20,4
0,5738	0,214	»	»

3gr,346 ont produit 2gr,659 de coke; 2gr,073 ont produit 24cc,6 d'azote à 12 degrés et 725 millimètres. Volume corrigé : 22cc,2.

					Moyennes.
Carbone...	68,3	68,7	68,6	»	68,65
Hydrogène.	4,0	4,1	3,9	3,95	3,97
Cendres....	20,3	20,8	20,4	»	20,80
Azote......	1,0	»	»	»	1,06
Oxygène...	5,7	»	»	»	4,75
Eau.......	0,7	»	»	»	0,77
	100,0				100,00

Coke..........	79,4
Matières volatiles.	20,6
	100,0

Carbone fixe.....	74,74	87,49
Carbone des hydrocarbures.......	12,75	
Hydrogène.......	5,10	25,21
Azote...........	1,35	
Oxygène........	6,06	
	100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone....	50,49
Hydrogène..	20,19
Oxygène....	23,98
Azote......	5,34
	100,00

Carbone fixe.............	85,42
Carbone des hydrocarbures.	14,58
	100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,383	0,0477	12,49	C... 0,090 CO. 0,036 H.. 0,000	2991	7809	8921
0,4305	0,0719	16,74	C... 0,1495 CO. 0,032 H.. 0,00027	3191	7412	8898
0,3523	0,0519	14,74	C... 0,0556 CO. 0,0358 H.. 0,00017	2663	7559	8865

La houille renfermait 0,61 pour 100 d'eau hygrométrique.

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7635
» » » pure..... 8946

Troisième échantillon.—Échantillon moyen de 30000 kilogrammes, du mois de mai 1868.

Analyse.

Matière employée.	Eau.	Acide carbonique.	Cendres.
0,578	0,207	1,616	0,684

Carbone.....	76,23
Hydrogène...	4,06
Cendres.....	12,80
Azote.......	1,00
Oxygène.....	5,91
	100,00

Coke............	75,10
Matières volatiles...	24,90
	100,00

Carbone fixe.	71,44	87,43
Carbone des hydrocarbures.	15,99	
Hydrogène.	4,56	
Azote.	1,14	
Oxygène.	6,87	
	100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone	55,98
Hydrogène . . .	16,28
Oxygène.	23,74
Azote	4,00
	100,00

Carbone fixe.	81,70
Carbone des hydrocarbures.	18,30
	100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,3187	0,041	12,84	C... 0,0362 CO. 0,0392 H... 0,05019	2502,6	7852	9008
0,4265	0,0579	13,57	C... 0,0558 CO. 0,058 H... 0,00007	3331,08	7799	9036

La houille renfermait 0,66 pour 100 d'eau hygrométrique.

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute. . . .	7825
» » » pure. . . .	9081

Quatrième échantillon.—Échantillon moyen de 10 000 kilogrammes, du mois de juin 1868.

Analyses.

$0^{gr},475$ ont produit 0,1472 d'eau et 1,280 d'acide carbo-

nique ; 2^{gr},746 ont perdu à 120 degrés 0,030 ; 1^{gr},3866 ont produit 0,0862 de cendres.

Carbone.....	73,10	Carbone fixe......	71,58	88,38
Hydrogène...	3,75	Carbone des hydrocarbures.......	16,80	
Cendres......	16,19	Hydrogène.......	4,42	
Azote.......	1,00	Azote...........	1,20	
Oxygène.....	4,87	Oxygène.........	6,00	
Eau........	1,09			
	100,00		100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone.....	59,10	Carbone fixe............	81,00
Hydrogène...	15,47	Carbone des hydrocarbures.	19,00
Oxygène.....	24,18		100,00
Azote.......	4,25		
	100,00		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100			brute.	sans cendres.
0,3868	0,053	13,72	C... 0,0803 CO. 0,032 H... 0,000	3010	7775	9018

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7775
» » » pure.... 9117

HOUILLES DU BASSIN DE SAARBRUCK.

Les houilles de Saarbrück sont plus difficiles à brûler dans le calorimètre que celles de Ronchamp ; la combustion

est moins régulière; la quantité de carbone non brûlé qui reste dans la capsule est plus considérable. Il faut faire arriver le gaz avec une vitesse plus grande que pour la houille de Ronchamp, sans quoi il se forme facilement du noir de fumée. Avec un peu d'habitude, on parvient cependant à en éviter complétement la formation. Nous n'en avons rencontré dans aucune des opérations dont nous donnons les résultats.

I. — *Houille de Duttweiler.*

Échantillon moyen d'un tas de 20 000 kilogrammes, du mois de mai 1868 (qualité dite *deuxième*).

Analyses.

Matière employée.	Eau.	Acide carbonique.	Cendres.
0,542	0,203	1,421	0,0731
0,570	0,211	1,491	0,0734
0,307	0,110	0,804	0,044
0,3689	0,147	0,963	0,0443

6^{gr},7118 ont perdu à 120 degrés 0,120.

7^{gr},546 ont perdu à 120 degrés 0,1127.

5^{gr},172 ont produit 3^{gr},480 de coke, et 12,02 pour 100 de cendres.

Ces nombres conduisent à :

					Moyennes[1].
Eau...........	1,78	1,72	1,76	1,76	1,75
Carbone........	70,8	71,3	71,3	71,4	71,25
Hydrogène......	4,1	4,1	4,0	4,2	4,10
Cendres.........	13,5	12,8	14,4	12,2	13,25
Oxygène et azote..	9,8	10,6	8,6	10,6	9,65
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

(1) Nous compterons pour toutes les houilles de Saarbrück $\frac{1}{2}$ pour 100 d'azote; c'est la quantité indiquée dans l'ouvrage de M. Brix. M. Mène (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 808) en indique de 0,22 à 0,40 pour 100.

Coke	67,30	Carbone fixe	62,84 } 83,82
Matières volatiles	32,70	Carbone des hydrocarbures	20,98 }
	100,00	Hydrogène	4,60
		Azote	0,71
		Oxygène	10,87
			100,00

Composition de la partie volatile :

Carbone	56,45	Carbone fixe	74,97
Hydrogène	12,42	Carbone des hydrocarbures	25,03
Azote	1,91		100,00
Oxygène	29,21		
	100,00		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,352	0,041	11,46	C.. 0,121 CO. 0,025 H... 0,000	2672,2	7584	8586
0,324	0,039	12,16	C... 0,058 CO. 0,027 H... 0,000	2439,5	7523	8563

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7685
» » » pure.... 8724

II. — *Houille d'Altenwald.*

Échantillon moyen de 20 000 kilogrammes du mois de juin 1868 (qualité dite *deuxième*).

Analyses.

0gr,3428 de matière ont produit 0gr,131 d'eau, 0,871 d'acide carbonique et 0,046 de cendres; 1gr,957 ont perdu, à 120 degrés, 0,049; 5gr,499 ont produit 3gr,673 de coke et 14,29 pour 100 de cendres.

Eau	2,54
Carbone	69,30
Hydrogène	4,26
Cendres	13,50
Azote	0,50
Oxygène	9,90
	100,00

Coke	66,79
Matières volatiles	33,21
	100,00

Carbone fixe	63,15	83,14
Carbone des hydrocarbures	19,59	
Hydrogène	4,73	
Azote	0,66	
Oxygène	11,85	
	100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone	53,79
Hydrogène	12,99
Azote	1,86
Oxygène	31,36
	100,00

Carbone fixe	76,32
Carbone volatil	23,68
	100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES. Poids.	CENDRES. Pour 100.	ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR mesurées.	pour 1 gramme de substance brute.	pour 1 gramme de substance sans cendres.
0,3896	0,0558	14,33	C... 0,084 CO. 0,0328 H.. 0,000	2826,7	7254	8466
0,3484	0,0497	14,26	C... 0,599 CO. 0,0276 H.. 0,00016	2503,9	7186	8380

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7400 cal.
» » » pure.... 8633

III. — *Houille de Heinitz.*

Échantillon moyen de 20 000 kilogrammes du mois de juin 1868 (qualité dite *deuxième*).

Analyses.

5gr,743 ont perdu, à 120 degrés, 0,103.

0gr,571 ont produit 0gr,225 d'eau, 1,456 d'acide carbonique et 0,0699 de cendres.

0gr,503 ont produit 0gr;195 d'eau, 1,294 d'acide carbonique et 0,0582 de cendres.

6gr,228 ont produit 4gr,049 de coke et 11,68 pour 100 de cendres.

			Moyennes.
Eau..........	1,79	1,79	1,79
Carbone......	70,28	70,38	70,33
Hydrogène....	4,37	4,30	4,30
Cendres.......	11,57	11,57	11,57
Azote........	0,50	0,50	0,50
Oxygène......	11,49	11,46	11,51
	100,00	100,00	100,00

Coke	65,01	Carbone fixe	61,57	80,49
Matières volatiles	34,99	Carbone des hydrocarbures	18,92	
	100,00	Hydrogène	4,71	
		Azote	0,68	
		Oxygène	14,12	
			100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone	49,23	Carbone fixe	76,40
Hydrogène	12,26	Carbone des hydrocarbures	23,60
Azote	1,76		100,00
Oxygène	36,75		
	100,00		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES. Poids.	CENDRES. Pour 100.	ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR mesurées.	UNITÉS DE CHALEUR pour 1 gramme de substance brute.	UNITÉS DE CHALEUR pour 1 gramme de substance sans cendres.
0,3812	0,0442	11,59	C... 0,0668 CO. 0,031 H... 0,000	2815	7384	8353
0,3423	0,0378	11,04	C... 0,0665 CO. 0,0295 H.. 0,000	2534	7404	8323

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7527 cal.
» » » pure.... 8487

IV. — *Houille de Friedrichsthal.*

Échantillon moyen d'une quantité de 20 000 kilogrammes, du mois de juin 1868 (qualité dite *deuxième*).

Analyses.

5gr,000 ont perdu, à 120 degrés, 0,050.

0gr,350 ont produit 0gr,128 d'eau, 0,864 d'acide carbonique et 0,0457 de cendres.

0gr,417 ont produit 0gr,161 d'eau, 1,043 d'acide carbonique et 0,051 de cendres.

			Moyennes.
Eau	1,00	»	1,00
Carbone	67,37	68,26	67,81
Hydrogène	4,10	4,28	4,19
Cendres	13,06	12,35	12,70
Azote	0,50	0,50	0,50
Oxygène	13,97	»	13,80
	100,00		100,00

Coke	62,16	Carbone fixe	58,44	78,97
Matière volatile	37,84	Carbone des hydrocarbures	20,53	
	100,00	Hydrogène	4,67	
		Azote	0,59	
		Oxygène	15,77	
			100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone	49,40	Carbone fixe	74,00
Hydrogène	11,24	Carbone des hydrocarbures	26,00
Azote	1,42		100,00
Oxygène	37,94		
	100,00		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,385	0,0398	10,33	C... 0,070 CO. 0,032 H.. 0,00013	2897	7524	8392
0,3648	0,0377	10,33	C... 0,100 CO. 0,015 H.. 0,00016	2732	7491	8355

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7582 cal.
» » » pure.... 8457

V. — *Houille de Louisenthal.*

Échantillon moyen d'une quantité de 20 000 kilogrammes, du mois de juin 1868 (qualité dite *deuxième*).

Analyses.

$4^{gr},531$ ont perdu, à 110 degrés, 0,162.

$0^{gr},435$ de houille sèche ont produit $0^{gr},169$ d'eau, 1,033 d'acide carbonique et 0,053 de cendres.

$5^{gr},624$ ont produit $3^{gr},506$ de coke et 13,15 pour 100 de cendres.

Eau........	3,57	Carbone fixe......	56,15	76,87
Carbone	64,69	Carbone des hydrocarbures.......	20,72	
Hydrogène ..	3,94	Hydrogène.......	4,68	
Azote	0,50	Azote	0,60	
Cendres.....	12,28			
Oxygène	15,02	Oxygène.........	17,85	
	100,00		100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone..........	47,80	Carbone fixe.......	73,05
Hydrogène........	10,79	Carbone volatil.....	26,95
Azote............	1,38		100,00
Oxygène..........	40,03		
	100,00		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,3732	0,049	13,13	C... 0,064 CO. 0,027 H.. 0,000	2596	6956	8007
0,3938	0,0525	13,18	C... 0,102 CO. 0,032 H.. 0,000	2762	6932	7984

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7036 cal.
» » » pure.... 8215

VI. — *Houille von der Heydt.*

Échantillon moyen d'une quantité de 20000 kilogrammes, du mois de juillet 1868 (qualité dite *deuxième*).

Analyses.

$4^{gr},780$ ont perdu, à 110 degrés, 0,130.

$0^{gr},5686$ ont produit $0^{gr},2284$ d'eau, 1,431 d'acide carbonique et 0,0579 de cendres.

$0^{gr},5192$ ont produit $0^{gr},204$ d'eau et 1,312 d'acide carbonique.

8 grammes ont produit 5gr,1 de coke.

			Moyennes.
Eau..............	2,71	2,71	2,71
Carbone..........	70,58	70,71	70,64
Hydrogène........	4,58	4,49	4,53
Cendres..........	10,46	10,46	10,46
Azote et oxygène...	11,67	11,63	11,66
	100,00	100,00	100,00

Coke.......	63,60
Matières volatiles......	36,40
	100,00

Carbone fixe......	61,00	81,56
Carbone des hydrocarbures.......	20,56	
Hydrogène.......	4,98	
Azote...........	13,46	
Oxygène.........		
	100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone..........	52,73
Hydrogène.........	12,76
Azote et oxygène...	34,51
	100,00

Carbone fixe.......	74,72
Carbone volatil.....	25,28
	100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,3924	0,0351	8,92	C... 0,0565 CO. 0,0083 H.. 0,000	2934	7477	8211

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7684 cal.
» » » pure..... 8462

VII. — *Houille de Soulzbach.*

Échantillon moyen d'une quantité de 10 000 kilogrammes, du mois d'octobre 1868 (qualité dite *deuxième*).

Analyses.

4^{gr}, 106 ont perdu, à 110 degrés, 0,0670.

0^{gr}, 4245 ont produit 0^{gr}, 1695 d'eau et 1,1395 d'acide carbonique.

0^{gr}, 4470 ont produit 0^{gr}, 2015 d'eau, 1,2857 d'acide carbonique et 0,484 de cendres.

0^{gr}, 5405 ont produit 0,0560 de cendres.

2^{gr}, 02 ont produit 1^{gr}, 370 de coke.

5 grammes ont produit 3^{gr}, 442 de coke.

8 grammes ont produit 5^{gr}, 500 de coke.

			Moyennes.
Eau..........	1,63	1,63	1,63
Carbone......	73,20	73,34	73,27
Hydrogène....	4,43	4,68	4,55
Cendres.......	10,78	10,14	10,46
Azote........	0,50	0,50	0,50
Oxygène......	9,46	9,71	9,59
	100,00	100,00	100,00

Coke.........	68, 4
Matière volatile.	31, 6
	100,00

Carbone fixe...	66,30	83,05
Carbone des hydrocarbures.	16,75	
Hydrogène....	4,95	
Azote........ / Oxygène......	12,00	
	100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone...	49,70
Hydrogène.	14,68
Azote..... / Oxygène...	35,62
	100,00

Carbone fixe............	79,84
Carbone des hydrocarbures.	20,16
	100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,4327	0,0462	10,7	C... 0,1533 CO. 0,0396 H.. 0,000	3267	7550	8452

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute .... 7674 cal.
» » » pure..... 8603

HOUILLES DE BLANZY.

I. — *Qualité dite* tout venant Montceau.

Échantillon moyen de 10000 kilogrammes du mois d'octobre 1868.

Analyses.

4^{gr},662 ont perdu 0,232 à 110 degrés.

0^{gr},457 de houille humide ont produit 1,1095 d'acide carbonique, 0^{gr}, 2000 d'eau et 0,0470 de cendres.

8 grammes ont produit 4^{gr},932 de koke.

Eau....	4,97
Carbone......	66,60
Hydrogène....	4,43
Cendres.......	10,28
Azote......... / Oxygène......	13,72
	100,00

Coke..........	61,6
Matière volatile..	38,4
	100,0

Carbone fixe	48,75	78,58
Carbone des hydrocarbures	29,83	
Hydrogène	5,23	
Oxygène, Azote	16,19	
	100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone	58,20	Carbone fixe	62,04
Hydrogène	10,20	Carbone des hydrocarbures	37,96
Azote, Oxygène	31,60		100,00
	100,00		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES. Poids.	CENDRES. Pour 100.	ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR mesurées.	UNITÉS DE CHALEUR pour 1 gramme de substance brute.	UNITÉS DE CHALEUR pour 1 gramme de substance sans cendres.
0,4249	0,0431	10,18	C... 0,1296 CO. 0,050 H.. 0,000	3003	7067	7865

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 7420 cal.
» » » pure..... 8325

II. — *Qualité dite* petit Marlborough anthraciteuse.

Échantillon moyen de 10000 kilogrammes du mois d'octobre 1868.

Analyses.

3^{gr},0290 ont perdu à 100 degrés 0,0610.

0^{gr},4706 ont produit 0^{gr}, 162 d'eau, 1,1602 d'acide carbonique et 0,0968 de cendres.

0^{gr},3406 ont produit 0^{gr}, 1182 d'eau, 0,8353 d'acide carbonique et 0,0727 de cendres.

8 grammes de houille sèche ont produit 6^{gr},399 de coke.

			Moyennes.
Eau.........	2,01	2,01	2,01
Carbone	67,23	66,85	67,04
Hydrogène ...	3,60	3,63	3,61
Cendres......	20,56	21,34	20,95
Azote .... / Oxygène.....	6,60	6,17	6,39
	100,00	100,00	100,00

Coke.........	78,38
Matière volatile.	21,62
	100,00

Carbone fixe...	74,54	87,62
Carbone des hydrocarbures..	12,48	
Hydrogène	4,72	
Azote .... / Oxygène......	8,26	
	100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone...	49,01
Hydrogène.	18,54
Azote ..... / Oxygène...	32,45
	100,00

Carbone fixe............	85,65
Carbone des hydrocarbures.	14,35
	100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres
0,3991	0,0786	19,69	C... 0,1096 CO. 0,024 H.. 0,000	2843	7123	8881

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute... 7217 cal.
» » » pure.... 9111

HOUILLES DU BASSIN BELGE.

I. — *Houille de Denain.*

Échantillon qui m'a été envoyé par M. Usiglio ; c'est un échantillon moyen de trois wagons, pris suivant nos instructions.

Analyse.

3gr, 670 ont perdu à 110 degrés 0gr, 0420.

0gr, 4144 ont produit 0gr, 1545 d'eau, 1gr, 1905 d'acide carbonique et 0gr, 0275 de cendres.

0gr, 3668 ont produit 0gr, 1335 d'eau, 1rg, 0366 d'acide carbonique et 0gr, 0223 de cendres.

3gr, 436 ont produit 2gr, 453 de coke.

			Moyenne.
Eau.........	1,14	1,14	1,14
Carbone.....	78,33	77,04	77,68
Hydrogène...	4,14	4,04	4,10
Cendres......	6,63	6,07	6,35
Azote........ / Oxygène.....	9,76	11,71	10,73
	100,00	100,00	100,00

Coke........	71,38	Carbone fixe...	70,35	83,94
Matière volatile.	28,62	Carbure des hydrocarbures..	13,59	
	100,00	Hydrogène	4,43	
		Azote .... / Oxygène......	11,63	
			100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone...	76, 0	Carbone fixe............	83,81
Hydrogène.	14, 9	Carbone des hydrocarbures.	16,19
Azote ..... / Oxygène...	39, 1		100,00
	100,00		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES. Poids.	CENDRES. Pour 100.	ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR mesurées.	pour 1 gramme de substance brute.	pour 1 gramme de substance sans cendres.
0,3980	0,0260	6,53	C... 0,140 CO. 0,048 H.. 0,0006	3320	8341	8924
0,2981	0,0189	6,34	C... 0,0205 CO. 0,0085 H.. 0,000	2511	8420	8993

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 8471 cal.
» » » pure..... 9050

II. — *Houille d'Anzin.*

Échantillon remis par M. Usiglio, et prélevé comme le précédent.

Analyse.

$0^{gr},4625$ ont produit $0^{gr},1635$ d'eau, $1^{gr},3360$ d'acide carbonique et $0^{gr},0265$ de cendres.

$4^{gr},0975$ ont perdu à 110 degrés $0^{gr},0465$.

$5^{gr},042$ ont produit $3^{gr},920$ de coke.

Eau	1,03	Carbone fixe	77,74
Carbone	78,78	Matière volatile	22,26
Hydrogène	3,92		100,00
Cendres	5,72		
Azote } Oxygène }	10,55		
	100,00		

Carbone fixe	77,24	} 84,47
Carbone des hydrocarbures	7,23	
Hydrogène	4,21	
Azote } Oxygène }	11,32	
	100,00	

Composition de la partie volatile :

Carbone	31,8	Carbone fixe	91,44
Hydrogène	18,7	Carbone des hydrocarbures	8,56
Azote } Oxygène }	49,5		100,00
	100,0		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
	Poids.	Pour 100.		mesurées.	pour 1 gramme de substance brute.	pour 1 gramme de substance sans cendres.
0,4100	0,0234	5,72	C... 0,2414 CO. 0,0465 H.. 0,000	3521	8587	9107
0,4357	0,0249	5,71	C... 0,1605 CO. 0,023 H.. 0,000	3783	8682	9208

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 8724 cal.
» » » pure..... 9257

HOUILLES DU BASSIN DU CREUSOT.

I. — *Houille anthraciteuse.*

Échantillon envoyé directement du Creuzot (1 wagon).

Analyse.

$2^{gr},4370$ ont perdu, à 110 degrés, $0^{gr},0438$.

$0^{gr},259$ ont produit $0^{gr},0854$ d'eau, $0^{gr},8315$ d'acide carbonique et $0^{gr},0096$ de cendres.

$0^{gr},2224$ ont produit $0^{gr},0731$ d'eau, $0^{gr},7112$ d'acide carbonique et $0^{gr},0080$ de cendres.

$5^{gr},096$ ont produit $4^{gr},433$ de coke.

			Moyenne.
Eau..............	1,79	1,79	1,79
Carbone.........	87,56	87,21	87,38
Hydrogène.......	3,47	3,46	3,46
Cendres..........	3,70	3,56	3,63
Azote........ ... / Oxygène....... .	3,48	3,98	3,74
	100,00	100,00	100,00

Coke.........	87,00	Carbone fixe...	88,36 } 92,36
Matière volatile.	13,00	Carbone des hydrocarbures.	4,00 }
	100,00	Hydrogène....	3,66
		Oxygène...... } Azote........ }	3,98
			100,00

Composition de la partie volatile :

Carbone..........	34,5	Carbone fixe......	95,66
Hydrogène........	34,3	Carbone des hydrocarbures.......	4,34
Azote........... } Oxygène.......... }	31,2		100,00
	100,0		

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
	Poids.	Pour 100.		mesurées.	pour 1 gramme de substance brute.	pour 1 gramme de substance sans cendres.
0,3189	0,0100	3,24	C... 0,103 CO. 0,025 H.. 0,000	2854	8949	9239
0,3545	0,003	0,94	C... 0,0959 CO. 0,0110 H.. 0,000	3280	9253	9331

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 9265 cal.
» » » pure..... 9456

II. — *Houille maigre.*

Échantillon envoyé de la mine. Puits Saint-Paul, étage 233.

Analyse.

0gr,8893 ont perdu, à 105 degrés, 0gr,0100.

0gr,2126 ont produit 0gr,6565 d'acide carbonique, 0gr,0803 d'eau, 0gr,0090 de carbone non-brûlé dans la nacelle et 0gr,0035 de cendres.

0gr,2829 ont produit 0gr,1065 d'eau, 0gr,8936 d'acide carbonique, 0gr,0022 de carbone non-brûlé dans la nacelle et 0gr,0081 de cendres.

4gr,112 ont donné 3gr,433 de coke.

			Moyenne.
Eau	1,19	1,19	1,19
Carbone	88,43	86,92	87,67
Hydrogène	4,05	4,14	4,09
Cendres	1,64	2,86	2,25
Azote / Oxygène	4,69	4,89	4,80
	100,00	100,00	100,00

Coke	83,48	Carbone fixe	84,12	90,79
Matière volatile	16,52	Carbone des hydrocarbures	6,67	
		Hydrogène	4,24	
		Azote et oxygène	4,97	
			100,00	

Partie volatile :

Carbone	42,00	Carbone fixe	92,65
Hydrogène	29,70	Carbone des hydrocarbures	7,35
Azote et oxygène	31,30		100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,7706	0,0142	1,84	C... 0,1646 CO. 0,033 H.. 0,000	6676	8663	8824
0,2935	0,0058	1,97	C... 0,1072 CO. 0,0087 H.. 0,000	2672	9103	9287
0,2880	0,0056	1,94	C... 0,0762 CO. 0,0067 H.. 0,000	2639	9163	9345

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 9084 cal.
» » » pure..... 9263

III. — *Houille mi-grasse.*

Échantillon envoyé de la mine. Puits Saint-Paul, étage 233.

Analyse.

$1^{gr},2509$ ont perdu, à 110 degrés, $0^{gr},0099$ d'eau.

$0^{gr},2544$ ont produit $0^{gr},090$ d'eau, $0^{gr},8155$ d'acide carbonique et $0^{gr},0063$ de cendres.

$0^{gr},3380$ ont produit $0^{gr},1287$ d'eau, $1^{gr},0745$ d'acide carbonique et $0^{gr},0087$ de cendres.

$4^{gr},578$ ont produit $3^{gr},733$ de coke.

Ces nombres conduisent à :

			Moyenne.
Eau...............	0,79	0,79	0,79
Carbone	4,01	3,93	3,97
Hydrogène.......	86,66	87,42	87,04
Cendres..........	2,37	2,47	2,52
Azote et Oxygène..	5,97	5,39	5,68
	100,00	100,00	100,00

Coke.........	81,54	Carbone fixe...	79,49	90,07 (Carbone fixe + Carbone des hydrocarbures)
Matière volatile.	18,46	Carbone des hydrocarbures.	10,58	
	100,00	Hydrogène....	4,10	
		Azote et oxygène	5,83	
			100,00	

Partie volatile :

Carbone..........	51,6	Carbone fixe.......	88,2
Hydrogène........	20,1	Carbone des hydrocarbures........	11,8
Azote et oxygène...	28,3		
	100,0		100,0

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
	Poids.	Pour 100.		mesurées.	pour 1 gramme de substance — brute.	pour 1 gramme de substance — sans cendres.
0,2904	0,0072	2,47	C... 0,0705 CO. 0,0140 H.. 0,000	2648	9118	9350
0,2995	0,0075	2,50	C... 0,012 CO. 0,0085 H.. 0,000	2731	9119	9353

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 9189 cal.
» » » pure..... 9425

IV. — *Houille grasse.*

Échantillon envoyé de la mine. Puits Chapsal, étage 130, grande veine.

Analyse.

$1^{gr},3898$ ont perdu, à 110 degrés, $0^{gr},0058$.

$0^{gr},2405$ ont produit $0^{gr},0950$ d'eau, $0^{gr},7753$ d'acide carbonique et $0^{gr},0011$ de cendres.

$0^{gr},1948$ ont produit $0^{gr},0742$ d'eau, $0^{gr},6102$ d'acide carbonique et $0^{gr},0031$ de cendres.

$3^{gr},786$ ont produit $3^{gr},040$ de coke.

Ces nombres conduisent à :

			Moyenne.
Eau	0,42	0,42	0,42
Carbone	87,92	86,45	87,18
Hydrogène	4,32	4,39	4,35
Cendres	0,46	1,66	1,06
Azote, Oxygène	6,88	7,08	6,99
	100,00	100,00	100,00

Coke	80,29	Carbone fixe	80,42	88,48 (Carbone fixe + Carbone des hydrocarbures)
Matière volatile	19,71	Carbone des hydrocarbures	8,06	
		Hydrogène	4,41	
		Azote et oxygène	7,11	
			100,00	

Partie volatile :

Carbone	41,16	Carbone fixe	90,88
Hydrogène	22,52	Carbone des hydrocarbures	9,12
Azote et oxygène	36,32		
	100,00		100,00

Essai calorimétrique.

PRISE d'essai.	CENDRES.		ANALYSES.	UNITÉS DE CHALEUR		
				mesurées.	pour 1 gramme de substance	
	Poids.	Pour 100.			brute.	sans cendres.
0,2995	0,006	2,00	C... 0,1939 CO. 0,017 H.. 0,000	2826	9435	9628
0,2853	0,0056	1,96	C... 0,068 CO. 0,014 H.. 0,000	2663	9344	9520
0,3196	0,0062	1,94	C... 0,1026 CO. 0,0146 H.. 0,000	3008	9410	9597

Moyennes :

Chaleur de combustion de la houille sèche brute.... 9432 cal.
» » » pure.... 9622

Nous avons mis en regard dans le tableau suivant, la chaleur de combustion observée et celle calculée. On y voit que la houille est une substance qui s'est formée avec absorption de chaleur. La chaleur de combustion observée est supérieure de 4 à 8 pour 100 à celle que donne le calcul. Le calcul a été fait en déduisant préalablement de l'hydrogène une quantité de ce corps équivalente à l'oxygène renfermé dans la houille. La seconde colonne du tableau renferme les nombres obtenus sans cette déduction; ceux des troisième et quatrième colonnes indiquent les résultats que l'on obtient en considérant l'oxygène comme uni au carbone à l'état d'oxyde de carbone (3e colonne) et à l'état d'acide carbonique (4e colonne).

Enfin nous donnons, à la suite, la composition de la houille, celle des parties volatiles du combustible résultant

de la calcination en vase clos ; et la distribution du carbone en carbone de coke, sous le nom de *carbone fixe*, et en carbone des hydrocarbures [1].

---

[1] L'hydrogène a été compté à 34500 calories, le carbone à 8080.

Tableau résumant les expériences précédentes.

DÉSIGNATION des houilles.	CHALEUR DE COMBUSTION					COMPOSITION DE LA HOUILLE.				COMPOS. DE LA PARTIE VOLATILE.				CARBONE	
	calculée.				observée.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	fixe.	des hydrocarbures
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ronchamp	8866	9024	8956	8913	9163	89,96	5,09	3,67	1,28	63,41	18,58	13,12	4,89	80,67	19,33
Id.	8407	8665	8554	8484	9117	88,38	4,42	6,00	1,20	59,10	15,47	24,18	4,25	81,00	19,00
Id.	8341	8637	8510	8429	9081	87,43	4,56	6,87	1,14	55,98	16,28	23,74	4,00	81,70	18,30
Id.	8567	8828	8716	8645	8946	87,49	5,10	6,05	1,35	50,49	20,19	23,98	5,34	85,42	14,58
Saarbruck.															
Duttweiler	7871	8359	8158	8030	8724	83,82	4,60	10,87	0,71	56,46	12,42	29,21	1,91	74,97	25,03
Altenwald.........	7837	8348	8129	7989	8633	83,14	4,73	11,85	0,66	53,79	12,99	31,36	1,86	76,32	23,68
Soulzbach.........	7906	8417	8195	8054	8603	83,05	4,95	12,00	"	49,70	14,68	35,62	"	79,84	20,16
Heinitz	7610	8127	7866	7700	8487	80,49	4,71	14,12	0,68	49,23	12,26	36,75	1,76	76,40	23,60
Von der Heydt.....	7699	8308	8058	7901	8462	81,56	4,98	13,46	?	52,73	12,76	34,51	?	74,72	25,28
Friedrichsthal.....	7311	7991	7699	7514	8457	78,97	4,67	15,77	0,59	49,40	11,24	37,94	1,42	74,00	26,00
Louisenthal.......	7056	7825	7495	7285	8215	76,87	4,68	17,85	0,60	47,80	10,79	40,03	1,33	73,05	26,95
Blanzy.															
Tout ven[t] Montceau	7455	8153	7853	7663	8325	78,58	5,23	16,19	?	58,20	10,26	31,60	?	62,04	37,96
Anthraciteux	8303	8659	8506	8409	9111	87,02	4,72	8,26	?	49,01	18,54	32,45	?	85,65	14,35
Denain	7809	8310	8095	7958	9050	83,94	4,43	11,63	?	46,00	14,90	39,10	?	83,81	16,19
Anzin.............	7787	8275	8086	7932	9257	84,45	4,21	11,32	?	31,80	18,70	49,50	?	91,44	8,56
Creusot.															
Gras..............	8384	8670	8539	8455	9622	88,48	4,41	7,11	?	41,16	22,52	36,32	?	90,88	9,12
Anthracite	8553	8724	8650	8604	9456	92,36	3,66	3,98	?	34,50	34,30	31,20	?	95,66	4,34
Mi-grasse.........	8432	8683	8575	8507	9425	90,07	4,10	5,83	?	51,60	20,10	28,30	?	88,20	11,80
Maigre	8585	8797	8705	8647	9263	90,79	4,24	4,97	?	42,00	26,70	31,30	?	92,65	7,35

On peut se demander si la chaleur de combinaison de l'azote qui se rencontre toujours dans la houille, en quantités assez régulières, n'y apporte pas sa part d'influence.

M. Berthelot a fait voir ([1]) que le carbone en s'unissant à l'azote pour former du cyanogène, obsorbe 82000 calories sur 270000 (chaleur de combustion de la molécule) soit environ un tiers; les amides, l'acide cyanhydrique se forment aussi avec absorption de chaleur. Si nous considérons l'azote de la houille comme uni au carbone, il devra y avoir pendant la combustion un dégagement de chaleur supplémentaire, correspondant à cette absorption.

Supposons un dégagêment de chaleur égal à celui du cyanogène (un tiers), et prenons 1, 20 pour 100 comme teneur de la houille en azote; cette quantité correspondra à 1 pour 100 de carbone environ ou 71 calories sur 7100 qui forment les calories totales du carbone de la houille; le tiers de 71 est compris entre 23 et 24. Donc l'influence de l'azote ne pourrait guère dépasser 23 ou 24 calories sur 8000 à 9000 produites par 1 kilogramme de houille, quantité insignifiante par rapport à l'excès de calorique que nous avons constaté.

Dans l'ignorance absolue où nous nous trouvons sur la constitution moléculaire, et sur le mode de formation de la houille, il n'est pas possible de trouver d'où peut provenir ou comment à pu se faire une absorption de chaleur aussi considérable. Nous avons cherché à jeter quelque jour sur cette question obscure, mais les calculs que nous avons faits en partant de l'analyse de la houille, de la composition des parties volatiles, et de la distribution du carbone en carbone du coke et en carbone des hydrocarbures, ne nous ont conduit à aucun résultat intéressant.

On voit aussi qu'il est impossible de juger de la valeur calorifique d'une houille d'après sa composition élémen-

---

[1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 438.

taire. Cependant, on arrive à une certaine approximation en comptant le carbone fixe comme produisant 8700 calories et le carbone des hydrocarbures comme produisant 8080 calories, ce qui revient à augmenter de 9 pour 100 la chaleur de combustion du carbone contenu dans le coke.

Des houilles qui possèdent la même composition élémentaire peuvent différer de 500 calories; mais on voit bien en dégageant de l'analyse la composition de la partie volatile, que la composition immédiate des houilles présentant ces différences dans leur chaleur de combustion, est très-différente dans les unes et dans les autres. Nous en avons trouvé un exemple frappant dans deux échantillons de Ronchamp et du Creusot.

Voici leur composition élémentaire :

	Ronchamp.	Creusot.
Carbone........	88,38	88,48
Hydrogène......	4,42	4,41
Oxygène et azote.	7,20	7,11
	100,00	100,00

La chaleur de combustion du premier échantillon est de 9117, celle du second monte à 9622.

La similitude de composition disparaît lorsqu'on examine séparément la composition de la partie volatile, et la distribution du carbone en carbone fixe et carbone des hydrocarbures.

Partie volatile.	Ronchamp.	Creusot.
Carbone........	59,10	41,16
Hydrogène......	15,47	22,52
Oxygène et azote.	25,43	36,32
	100,00	100,00

Carbone fixe..............	81,00	90,88
Carbone des hydrocarbures...	19,00	9,12
	100,00	100,00

Tous les échantillons de houille dont nous avons déterminé la chaleur de combustion nous ont donné des résul-

tats supérieurs à la somme des chaleurs de combustion des éléments. C'est, en l'absence de résultats théoriques, ce que nous devons nous borner à constater [1].

---

[1] Les échantillons essayés sont au nombre de dix-neuf et proviennent de cinq bassins différents.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXI (4e SÉRIE).

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-UNIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

